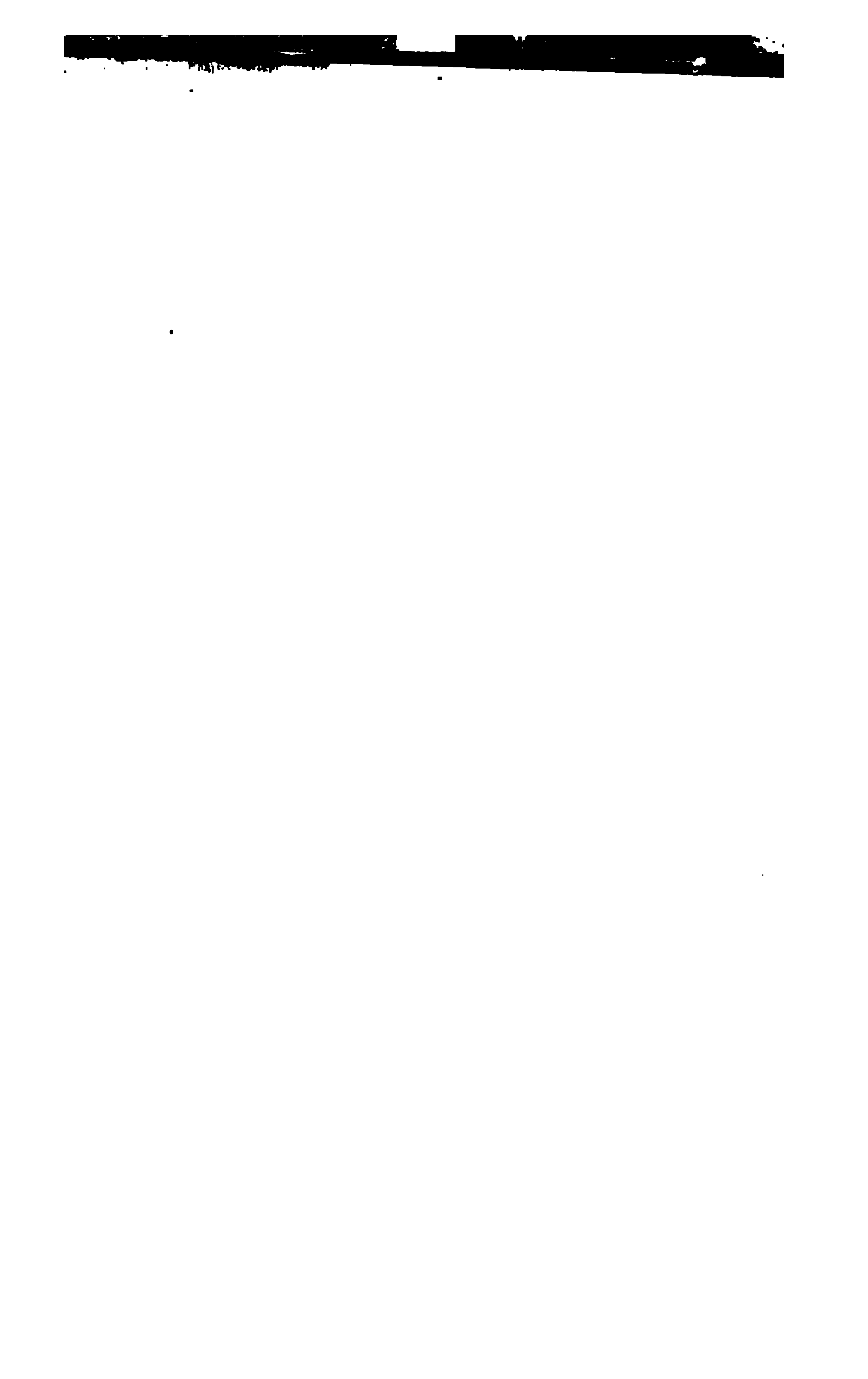

ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

Dr. Benedict, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger,
Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach,
Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. O. DAMMER.

DREI BÄNDE.

II. Band. 2. Theil.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1894.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhalts-Verzeichniss.

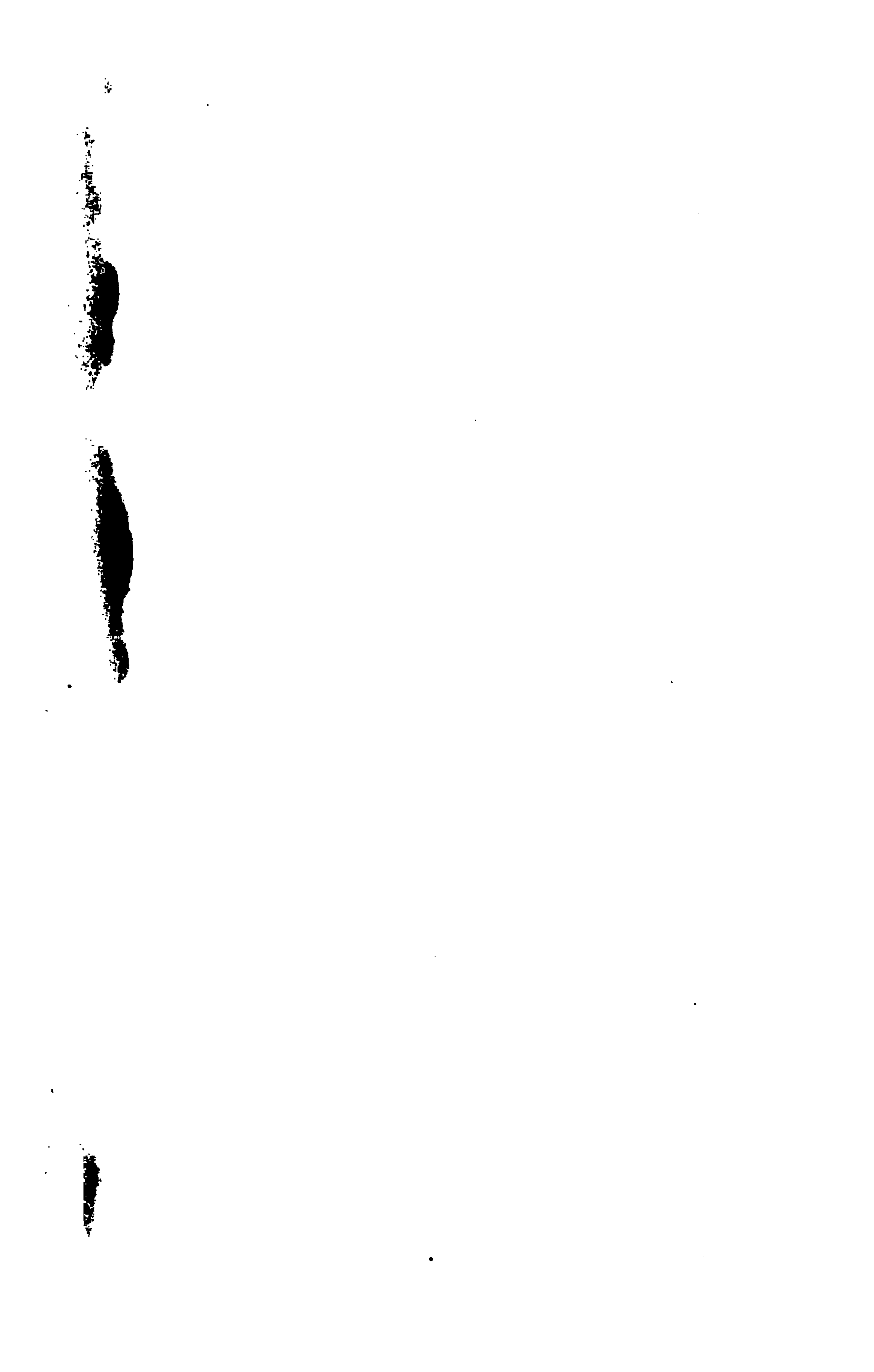
Seite

Seite



Druckfehler.

Seite 397 Zeile 13 von unten lies statt 1800: 1888
Seite 401 Zeile 18 von unten lies: im HCl-Strom (Debray)
Seite 405 Zeile 4 von oben lies statt entsteht: scheidet sich
Seite 410 Zeile 13 von oben lies statt H_2O: Wasser.



Kalium.

K; AG. 39,03; W. 1.

Geschichtliches. Schon bei den alten arabischen Alchemiste (Geber) findet sich das Wort Alkali (von al kaljun); es bezeichnet das aus der Asche von See- und Strandpflanzen erhaltene Na_2CO_3. D gleiche Name wurde aber auch für das überall in der Asche von Lan pflanzen vorkommende Salz, das K_2CO_3 gebraucht. Beide Salze hie man für identisch und unterschied sie von dem kohlensauren Ammoniak oder flüchtigen Alkali als fixes Alkali oder Laugensalz. Schon frühzeitig entdeckte man, dass die kohlensauren Alkalien durch Einwirkung von Kalk ätzend werden. man unterschied demnach zwischen milden (den kohlensauren) und ätzenden Alkalien; durch Black wurde 1756 nachgewiesen, dass das milde Alkali eine Verbindung des ätzenden Alkalis mit CO_2 (fixer Luft) ist. 1736 entdeckte Duhamel de Monceau (Mém. de l'Acad. des scienc. **1736**. 215) die Verschiedenheit des in den Landpflanzen vorkommenden Alkalis von dem im Steinsalz enthaltenen; von jetzt ab nannte man jenes Alkali vegetabile, dieses Alkali minerale; Marggraf lehrte 1758 die genaue Unterscheidung beider (namentlich durch die Flammenfärbung). Als indessen Klaproth (Beitr. 2. 39) die Anwesenheit des Alkali vegetabile in den Gesteinen (im Leucit 1796) nachgewiesen hatte, wurde der Name Kali ausschliesslich für dieses Alkali gebräuchlich (in Frankreich potasse [aus Pottasche] genannt). Für das Alkali minerale wählte Klaproth die Bezeichnung Natron, welche nur ein anderer Name für Soda war, aus dem das französische soude (Bezeichnung für Natron) abgeleitet ist. — Die Alkalien wurden lange für einfache Stoffe angesehen; Lavoisier erst vermuthete in ihnen Metalloxyde; die Vermuthung wurde 1807 von Davy durch die Darstellung des K, Na etc. bestätigt und, nachdem jetzt Aetzkali in reinem Zustande dargestellt war, die Kenntniss der Alkaliverbindungen durch Gay-Lussac und Thénard, besonders aber durch Berzelius erweitert.

Vorkommen. Als Bestandtheil vieler, in den Gesteinen vorkommender Silikate, namentlich Kalifeldspath, Kaliglimmer (Muscovit), Leucit, Nephelinen, Zeolithen (Apophyllit etc.); accessorisch gleichfalls in vielen Mineralien (Augiten, Serpentin etc.). Im Meerwasser in ge-

ringer Menge als KCl, in Salzsoolen, Mineralwassern, Quellwassern. In Salzlagern (Stassfurt) in zahlreichen Verbindungen: Sylvin (KCl), Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6H_2O$), Douglasit ($K_2FeCl_4 + 2H_2O$), Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$), Pikromerit ($K_2SO_4, MgSO_4$), Polyhalit ($K_2SO_4, MgSO_4, 2CaSO_4 + 2H_2O$), Krugit ($K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4 + 2H_2O$). In vulkanischen Produkten: Alunit [$K_2SO_4, 3Al_2SO_4(OH)_4$], K_2SO_4, $KHSO_4$ etc. Nothwendiger Bestandtheil des pflanzlichen Organismus. Besonders reich an K-Salzen sind Weinstock, Kartoffel, Zuckerrübe, Tabak etc.; K findet sich dort besonders in Verbindung mit Oxalsäure (besonders reichlich in Rumex- und Oxalisarten), dann mit Aepfelsäure, Weinsäure (Kaliumbitartrat $C_4H_5O_6K$ lagert sich als Weinstein in den Weinfässern ab), Citronensäure etc., auch anorganischen Säuren verbunden. K-Verbindungen finden sich auch im Thierkörper als phosphorsaures Kali, Kaliumalbuminat, KCl, und zwar mit Natron in allen festen Geweben, Milch, Blut, Galle, Lymphe, im Eiweiss und Eidotter, ohne Natron im Fleisch, in geringer Menge im Harn. Der Schweiss der Schafwolle ist reich an K-Salzen. Bei Verwesung stickstoffhaltiger, organischer Stoffe in Gegenwart von K-Verbindungen und Karbonaten der alkalischen Erden wird Kalisalpeter (KNO_3) neben Calcium- (und eventuell Magnesium)-nitrat $Ca(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$ gebildet; auch durch Wirkung von atmosphärischem H_2O, welches salpetrig- und salpetersaures Ammoniak (NH_4NO_2 und NH_4NO_3) enthält, kann Kalisalpeter entstehen. In industriellen Anlagen werden K-Verbindungen als Nebenprodukte (namentlich KCl, Kaliumsulfat K_2SO_4) häufig erhalten, gelegentlich kryst. auch künstliche K-haltige Mineralien aus Schlacken und in Schornsteinen aus (z. B. Feldspath).

Bildung des Metalls. Durch Elektrolyse von K-Verbindungen. Davy stellte K 1807 aus Aetzkali durch eine kräftige Volta'sche Batterie (mit 200 Plattenpaaren) zuerst dar. Auch aus Kaliumcyanid (KCN) und KCl (im Gemisch mit $CaCl_2$). Durch Zerlegung von KOH mit Fe (Gay-Lussac und Thénard) oder Mg (Cl. Winkler); ferner von K_2CO_3 mit Mg nach Winkler: $K_2CO_3 + 3Mg(Fe) = 3MgO(FeO) + 2K + C$ oder $2KOH + Mg(Fe) = MgO(FeO) + H_2O + 2K$. Durch Reduktion von K_2CO_3 mit Kohle (zuerst von Curaudau angegeben) nach: $K_2CO_3 + 2C = 3CO + 2K$. Durch Reduktion von Schwefelkalium mit Eisenfeile (Dolbear, Ch. N. 26. 33; Arch. Pharm. [3] 1. 535). Das so dargestellte K übertrifft das nach den anderen Methoden erhaltene an Reinheit (Kern, B. 6. 1208). — Na macht unter bestimmten Umständen K aus seinen Verbindungen frei; aus KOH und Kaliumacetat $C_2H_3O_2K$ entstehen beim Erhitzen mit Na Legirungen beider Metalle (Williams, Ch. N. 3. 21; J. 1861. 168; Wauklyn, Ch. N. 3. 66; J. 1861. 168).

Darstellung des Metalls. K wird fast ausschliesslich durch Reduktion von K_2CO_3 mit Kohle gewonnen. Die Methode wurde zuerst von Curaudau angewendet (Glühen von verkohltem Weinstein oder einem mit Oel befeuchteten Gemenge von K_2CO_3, KOH und Kohle in einem Flintenlaufe) und von Brunner in die Technik eingeführt. Verbesserungen von Wöhler, Donny und Mareska (A. ch. [3] 35. 147) u. A. (Graham-Otto, S. 56f.). K_2CO_3 und Kohle müssen

innigst gemischt werden, verkohlter Weinstein entspricht di forderungen am besten, und um C und K_2CO_3 möglichst in de die Reaktionsgleichung $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$ angezeigten niss anzuwenden, glüht man ein Gemenge von gereinigtem un Weinstein (Donny und Mareska l. c.). Der Kalkgehalt de steins ist förderlich, denn der beim Glühen entstehende Kal das geschmolzene K_2CO_3 auf und verhindert dadurch das Zu fliessen desselben. Ein Ueberschuss an C ist nicht schädlic wirkt dagegen nachtheilig. Der verkohlte Weinstein wird in h grossen Stücken verwendet. Statt des geglühten Weinsteins d ein Gemenge von 12 Thln. K_2CO_3 mit 5 Thln. feinem und grobem, völlig trockenem Kohlenpulver. Die Reduktion wird in s eisernen Quecksilberflaschen (sorgfältig von Hg gereinigt) vorge Die Flaschen liegen horizontal im Ofen, so dass sie den Flamm lichst grosse Berührungsfläche bieten, und werden durch einen von Pfeifenthon (gemischt mit Schmelztiegelscherben) oder eine zug von geschmolzenem Borax vor Oxydation geschützt. Die steht durch ein kurzes, aber weites eisernes Rohr mit der V Verbindung. Die Vorlage von Brunner ist ein kupferner, z mit H_2O-freiem Steinöl gefüllter Kasten, Donny und M wandten mit grossem Vortheil flache, nur 6 mm hohe eisern an, an deren inneren Wandungen sich K absetzt, während Oeffnung CO entweicht. Bei Weissglut entwickeln sich grüne K- welche sich in der gut gekühlten Vorlage verdichten. Bei Roth setzt K das CO unter Abscheidung von Kohle, bei niederer T. ver sich damit zu schwarzem Kohlenoxydkalium (Rhodizon- oder K substanz, aus welcher Rhodizon- und Krokonsäure erhalten In der Weissglut und bei gewöhnlicher T. wirkt K nicht auf Um also diese Zersetzungen und namentlich die Entstehung d und sehr heftig explodirenden Kohlenoxydkaliums zu verhind die T. in der Flasche nicht sinken und muss das Verbind mindestens in Rothglut erhalten werden; ferner muss man die Al und Kondensation der K-Dämpfe in der Vorlage so schnell als herbeiführen. Für letzteren Zweck eignet sich die Vorlage von und Mareska besonders gut. Werden diese Vorsichtsmassreg befolgt, so treten in dem Verbindungsrohr oder in der Vorla Verstopfungen durch die schwarze Substanz ein, welche aus C und Kohlenoxydkalium besteht. Zur Beseitigung dieses Ueb führt man von der äusseren Oeffnung der Vorlage aus einen Ho in die Vorlage und das Verbindungsrohr. Das in der Vorl dichtete K wird sogleich unter Steinöl herausgemeisselt und g Das nach dem Brunner'schen Verfahren dargestellte K enth Kohle und Krokonsubstanz, weshalb es an der Luft und sel Steinöl leicht explodirt. Man kann unter Steinöl die schwarze vom K abspülen und das Metall unter Steinöl ausschmelzen. soll nach Pleischl (Zeitschr. Phys. v. W. 3. 326; Gmelin- II. 7) C-freies K erhalten werden. Vorzuziehen ist die R durch Dest. aus einer Quecksilberflasche, von der ein Verbind (Flintenlauf) von 27 cm Länge nach einer kupfernen, mit St füllten Vorlage führt (Donny und Mareska l. c., siehe auch G Otto, [3] 1884. 61). Die Ausbeute an K beträgt nach Do

Mareska von 800 bis 900 g verkohlten Weinstein 200 bis 250 g, im Minimum 150 g; Pleischl (l. c.) erhielt fast die Hälfte des im Weinstein enthaltenen K, Kühnemann (Dissert. Leipzig **1863**; Ch. C. **1864**. 91) nur 8 bis 12% vom angewandten KOH. — Thompson und White (B. **21**. 459c) schmelzen K_2CO_3 oder KOH mit den reduzirenden Materialien (Theer, Glykose, Kohlenwasserstoffen) in eisernen Tiegeln zusammen und erh. die erkaltete Schmelze in flachen Eisenblechkästen mit Ausflussstelle zur Reduktion. Das K fliesst in einen Sammelkasten ab, in dem eine Atmosphäre von Paraffindampf beständig unterhalten wird. Castner (Ch. N. **54**. 218; Ch. C. **1886**. 941; B. **20**. 751c) reduzirt KOH und K_2CO_3 mit Eisenkarbür FeC_2 (durch Verkokung eines Gemenges von Eisenpulver und Theer erzeugt) in gusseisernen Tiegeln bei ziemlich niedriger T. nach: $3KOH + FeC_2 = 3K + Fe + CO + CO_2 + 3H$. Weniger Abweichungen von der Brunner und Wöhler'schen Methode bieten die Verfahren von Thowsless (B. **21**. 864c) und Netto (B. **21**. 864c; **24**. 130c). Hornung und Kasemeyer (B. **22**. 277c) stellen K elektrolytisch nach dem Davy-schen Verfahren her, benutzen aber statt der Platinapparate einen die Anode bildenden Kohlentiegel. Castner (Ber. **25**. 179c) zerlegt KOH elektrolytisch; er schmilzt es in einem eisernen, mit Elektroden versehenen Behälter, erhält die T. konstant auf etwa 20° über dem Schmelzpunkt des KOH und nimmt das ausgeschiedene K in einem offenen cylindrischen Behälter in der Schmelze auf.

Darstellung im Kleinen: Elektrolyse von KCN mit einer Batterie von zwei bis vier Bunsen'schen Zellen, die aus Gaskohle bestehen müssen, da Pt in Kaliumplatincyanid verwandelt wird (Linnemann, J. pr. **73**. 415). Man zersetzt auch ein Gemisch von 2 Mol. KCl und 1 Mol. $CaCl_2$, welches leichter schmilzt als KCl allein, durch eine Batterie mit Kohlenzellen und erhält auf diese Weise fast chemisch-reines K (Matthiessen, Graham-Otto, 64). Cl. Winkler, (B. **23**. 44) erh. 1 Mol. K_2CO_3 und 3 At. Mg in einem einseitig geschlossenen Glasrohr; bei dunkler Rothglut belegt sich die Rohrwandung, soweit das Gemenge reicht, mit glänzendem K-Spiegel. Leichter erfolgt die Reduktion in einem horizontal liegenden Verbrennungsrohr im H-Strom. Der Rückstand besteht aus MgO und C. H lässt sich nicht durch Leuchtgas ersetzen, weil der CO-Gehalt desselben Bildung von Kohlenoxydkalium veranlasst. Auch bei Anwendung von H, namentlich beim langsamen Erhitzen des Gemenges und bei Mangel an Mg kann CO auftreten. Bei mässigem Erhitzen von 1 Mol. K_2CO_3 mit 2 At. Mg verläuft die Reaktion nach: $K_2CO_3 + 2Mg = CO + 2K + 2MgO$ und es setzt sich im kühlen Theil des Rohres grauer Staub von Kohlenoxydkalium ab, während im Rückstand nur MgO bleibt (daraus folgt, dass dem Kohlenoxydkalium die Formel K_2CO zukommt). Plötzliches und starkes Erhitzen verhindert die Bildung von Kohlenoxydkalium. Sehr leicht erfolgt die Reduktion von KOH durch Mg nach: $KOH + Mg = MgO + K + H$. Die Reaktion geht bei niederer T. sehr heftig vor sich. Ein Gemenge von 58 Thln. KOH, 24 Thln. Mg und 56 Thln. MgO zersetzt sich in einer gläsernen (besser eisernen) Röhre erh., ruhig, der entstehende H treibt die K-Dämpfe schnell vorwärts, als Rückstand verbleibt MgO mit sehr wenig Alkali. Beketow (Journ. d.

russ. phys.-chem. Gesellsch. Protok. **1888**. 363 bis 365; B. **21**. 427c) stellt K durch Erhitzen von KOH mit Al dar; hierbei bleibt die Hälfte des K als Aluminat im Rückstande.

Eigenschaften. Stark glänzend, silberweiss mit einem Stich ins Bläuliche, läuft an der Luft sofort an, indem sich eine Oxydhaut bildet. Lässt in dünner Schicht das Licht mit blauvioletter Farbe durch (Dudley, Am. Chem. **14**. 185; Ch. C. **1892**. [2] 23). Bei gewöhnlicher T. weich und knetbar wie Wachs, wird bei 0° brüchig, bei 25° halbflüssig, bei 58° flüssig und vom Aussehen des Hg (Davy). S. nach Bunsen 62,5° (A. **125**. 368), nach Quincke 58° (P. A. **135**. 642), nach Hagen 62,1° (Verh. d. phys. Gesellsch. z. Berlin **1882**. 13; Ch. C. **1883**. 129); latente Schmelzwärme 0,61 (Joannis, A. ch. [6] **12**. 382). Ausdehnung ist zwischen 0° und 50° nahezu der T. proportional, mittlerer linearer Ausdehnungskoëffizient 0,000084, oberhalb 50° steigt die Ausdehnungskurve rapid, im Moment des Schmelzens tritt eine Volumvermehrung von etwa 2,6% ein. Das geschmolzene K dehnt sich genau proportional der T., aber stärker als unterhalb des S. aus, Ausdehnungskoëffizient 0,00029. Kapillarkonstante 14,17 mg (Hagen l. c.). Beim Erstarren kryst. K leicht, Long (Chem. Soc. Q. J. **13**. 122) erhielt beim Schmelzen unter Leuchtgas, theilweisem Erstarrenlassen und Abgiessen stumpfe Octaëder des tetragonalen Systems von grünlichem oder grünlichblauem Schiller. Durch Sublimation wird es in Würfeln erhalten (Pleischl, Zeitschr. Phys. v. W. 3. 1). Härter als Na, wird durch Li, Pb, Ca, Sr geritzt. Der Strich auf Papier ist weisslichgrau und verschwindet rascher als der von Na (Bunsen und Matthiessen, Ann. Pharm. **94**. 107). Verdampft bei schwacher Rothglühhitze: 667° nach Perman (Soc. **55**. 327), 719 bis 731° nach Carnelley und Williams (B. **12**. 1360a), in grünen Dämpfen (Davy); der glühende Dampf ist violett (Dudley l. c.). Sehr schön ist die Farbe des Dampfes, wenn man K im H-Strom verdampft; der Dampf ertheilt der H-Flamme intensiv violette Färbung (Kämmerer, B. 7. 170). Er greift Glasröhren schnell an und macht sie undurchsichtig (Rieth, B. **4**. 807). D. ist nicht sicher bestimmt, da das K Gefässe aus jedem Stoff (Glas, Schmiedeeisen, Ag, Pt, Cu) in der Glühhitze zerstört (V. Meyer, B. **13**. 391; Mitscherlich (A. **12**. 173; Rieth, B. **4**. 807; Dewar, Ch. N. **27**. 121; **40**. 293). Nach Versuchen von Dewar und Dittmar (Ch. N. **27**. 121) und Dittmar und Scott (Proc. R. Soc. **1879**. 179) ist D., bezogen auf H = 1, bei 1040° etwa 45, spätere Versuche von Dewar und Scott (Ch. N. **40**. 293) ergaben nur einen halb so grossen Werth. Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks von K, in Hg gelöst, ist (nach Raoult's Gesetz) das MG. 28,57 berechnet worden (Ramsay, Ch. N. **59**. 174; Ch. C. **1889**. I. 665). Ueber die Gefrierpunktserniedrigung von geschmolzenem Na durch K (1 At. K auf 100 At. Na) siehe Heycock und Neville, Ch. C. **1889**. II. 1072; Soc. **55**. 666). SG. nach Gay-Lussac und Thénard 0,86507, nach Baumhauer (B. **6**. 655) bei 13° 0,8750, bei 18° 0,8766. Spez. Wärme des flüss. K 0,25. Latente Schmelzwärme 614 cal. Sehr guter Leiter der Wärme (Davy), elektrisches Leitungsvermögen geringer als das von Na, Mg, Ca, Cd, nach Matthiessen (P. A. **103**. 428) bei 20° 19,00, nach Lamy (A. ch. [3] **51**.

305) 17 bis 18. Das Flammenspectrum ist kontinuirlich und sehr ausgedehnt, mit der grössten Helligkeit im Blau. Charakteristisch sind zwei Linien: K_α im äussersten Roth und K_β im Violett. Ausser diesen sind noch eine schwache, mit B zusammenfallende Linie im Roth und einzelne Linien im Grün vorhanden. Im Spectrum des elektrischen Funkens zwischen KOH-Elektroden sieht man nach Huggins 15 Linien; in diesem Spectrum ist nicht K_α die hellste Linie, sondern eine vierfache, in der Nähe der Sonnenlinie D liegende, dieser folgt in der Intensität eine dreifache in der Nähe von E, eine doppelte bei B (Graham-Otto, S. 67). Der K-Dampf gibt nach Roscoë und Schuster (Proc. R. Soc. **22.** 362) ein Absorptionsspectrum mit einer Bandengruppe im Roth und zwei Gruppen zu beiden Seiten der D-Linie (Graham-Otto, S. 67).

K ist nach Cs und Rb das elektropositivste Metall. Bleibt in trockener und reiner Luft unverändert, in gewöhnlicher überzieht es sich schnell mit einer Schicht von KOH und K_2CO_3. In dünnen Scheiben oxydirt es sich rasch, entzündet sich dabei oft und verbrennt mit violetter Flamme. Die Affinität zu O ist für nicht zu hohe T. beim K grösser als bei jedem anderen Element (ausser Cs und Rb). K zersetzt H_2O unter Entbindung von H, der sich mit K zugleich entzündet und mit violetter Flamme verbrennt, es hinterbleibt eine Kugel von geschmolzenem K, an der die Leidenfrost'sche Erscheinung zu beobachten. Ebenso werden N_2O, NO, CO_2, CO bei Rothglühhitze zersetzt (bei Weissglut umgekehrt K_2O durch C). Reines, blankes K, in Cl erh., bedeckt sich mit einer dunkelrothen Schicht, entzündet sich aber erst bei höherer T. (über dem S.). Unreines K entzündet sich in Cl sofort (Cowper, Ch. N. **47.** 70). Von flüss. Cl wird K nicht angegriffen (Gautier und Charpy, C. r. **113.** 597; Ch. C. **1892.** [1] 145). Säuren wirken sehr heftig auf K ein, auf konz. HNO_3 geworfen, erzeugt es Explosion.

Atomgewicht. Ueber frühere Bestimmungen von Berzelius, Marignac etc. s. L. Meyer und Seubert, Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883. Am zuverlässigsten sind die Bestimmungen von Stas (Recherch. 1860; Nouv. Rech. 1865; Stas-Aronheim, Untersuchg. 1867): 1. Ermittelung der Gewichtsmenge von KCl, welche beim Erhitzen von $KClO_3$ hinterbleibt; 2. Bestimmung der Gewichtsmenge von AgCl, welche aus einer bestimmten Gewichtsmenge von KCl durch $AgNO_3$ gefällt wird; 3. ebenso für KBr. AG. nach Meyer und Seubert (l. c.) 39,03. K ist in allen seinen Verbindungen einwerthig.

Charakteristik und Erkennung der K-Verbindungen. Farblos, ausgenommen die Salze gefärbter Säuren. Fast alle in H_2O lösl., die meisten llösl. In absolutem Alk. nur wenige (z. B. KBr, KJ) etwas lösl. Beim Uebergang der Salze in den Ionenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. K 61000 cal. entwickelt (Ostwald, Z. phys. Ch. **11.** 501; Ch. C. **1893.** [2] 7). Die geringe Löslichkeit mancher K-Verbindungen in H_2O (oder Alk.) dient zur Erkennung oder Abscheidung der K-Verbindungen in der Analyse. Von diesen sind bemerkenswerth: Kaliumplatinichlorid K_2PtCl_6, in H_2O sehr wlösl., nicht lösl. in Alk.; Kaliumperchlorat $KClO_4$, lösl. in 65 Thln. H_2O (Serullas), fast unlösl. in absolutem Alk.; Kaliumsiliciumfluorid K_2SiFl_6; Kaliumborfluorid $KBFl_4$,

in 223 Thln. H_2O lösl. bei gewöhnlicher T. (Stolba, Ch. C. **1875**. 395); Kaliumwismuththiosulfat $K_3Bi(S_2O_3)_3$ (Carnot, C. r. **83**. 338, 390; Ch. C. **1876**. 658); Kaliumkobaltnitrit $K_6Co_2(NO_2)_{12} + 3H_2O$ (Fischer, P. A. **74**. 124; Curtmann, B. **14**. 1951); Kaliumphosphormolybdat $2K_3PO_4 + 22MoO_3 + 12H_2O$ (Debray, Bl. [2] 5. 404; J. **1866**. 794); Kaliumbitartrat $KHC_4H_4O_6$; Kaliumpikrat $KC_6H_2O(NO_2)_3$. Meist noch bei hohen Tn. beständig; die sauren Salze geben dann H_2O ab. Ertheilen der nichtleuchtenden Flamme violette Färbung, die bei Anwesenheit von Na durch dessen gelbe Farbe verdeckt ist. Beim Betrachten der Flamme durch eine Indigolsg., Kobaltglas, Lsgn. von Kaliumpermanganat oder Anilinblau erscheint nur die K-Färbung (Violett oder Violettroth), die gelben Na-Strahlen werden absorbirt (Cartmell, Phil. Mag. [4] **16**. 328; J. **1858**. 601; Cornwall, B. H. Z. **31**. 429; Ch. C. **1873**. 7). Spectralanalytisch leicht nachweisbar (s. S. 6).

Verwendung. Wurde früher zur Abscheidung mancher Metalle und Metalloide (Al, Mg, Si, B etc.) aus ihren Halogen- und O-Verbindungen benutzt, auch zur Analyse N-haltiger Gase, wie N_2O; wird gegenwärtig durch das bedeutend billigere und gleich wirkende Na ersetzt.

Kalium und Wasserstoff.

Kaliumhydrogenid K_4H_2. Gay-Lussac und Thénard beobachteten, dass K, in H erh., von diesem Gase 0,25 der Menge absorbirt, welche es mit H_2O entwickeln würde. Es entsteht ein graues Pulver, das unterhalb Glühhitze unschmelzbar, beim Glühen in K und H zerfällt und durch Hg in H und Kaliumamalgam zerlegt wird. Entzündet sich an der Luft und auf H_2O, entwickelt mit ihm 0,25mal mehr H als das in ihm enthaltene K. Jacquelain bestätigte die Existenz dieser Verbindung (A. ch. **74**. 203) und benutzte sie, um H von Methan und Aethylen zu scheiden. Nach Troost und Hautefeuille (C. r. **78**. 807; A. ch. [5] **2**. 273) wird H bei 200° sehr langsam, rascher zwischen 300 und 400° von K absorbirt; es werden 126 Vol. H aufgenommen, ein Verhältniss, das der Formel K_4H_2 entspricht. Die Verbindung ist sehr spröde, auf dem Bruch krystallinisch, glänzend, dem Silberamalgam ähnlich, verändert sich beim Schmelzen im Vakuum nicht, aber wird oberhalb 200° im Vakuum dissociirt. Die Dissociationstension des entwickelten H ist bei den Tn.:

330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
45	58	72	98	122	200	363	548	736	916	1100 mm

Absorbirt nach T. und Druck wechselnde Mengen H. An der Luft selbstentzündlich (Troost und Hautefeuille l. c.). Bildungswärme (bei Aufnahme von 1 kg H) 9300 cal. (nach Berechnung) bei 330°. Die bei der Vereinigung von K und H frei werdende Wärme nimmt zuerst mit der T. zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann ab (Moutier, C. r. **79**. 1242; Ch. C. **1875**. 140).

Leitet man H über erhitztes K, so wird er in der Luft selbstentzündlich, setzt aber in der Kälte das K ab und verliert die Selbstent-

zündlichkeit (Gmelin-Kraut II. 1. 18). Ein Gas von denselben Eigenschaften entsteht bei der Bereitung des K aus Fe und KOH (Sementini, Gmelin-Kraut II, 1. 18).

Kalium und Sauerstoff.

K bildet mit O das Kaliumoxyd K_2O und Kaliumsuperoxyd K_2O_4, auch wird ein Suboxyd K_4O angegeben, dessen Existenz nicht ganz zweifellos ist, sowie K_8O_5, K_6O_4, K_4O_3, K_2O_2.

Kaliumsuboxyd.

Kaliumquadrantoxyd.

K_4O (?), vielleicht ein Gemenge von K_2O und K (Lupton, Ch. N. 34. 203; Soc. 1876. [2] 565).

Dünne Scheiben von K, einer geringen Menge Luft ausgesetzt, verwandeln sich oberflächlich in eine bläulichgraue Masse. Erh. man K im H-Strom und verdrängt dann H durch Luft, so verwandelt sich der die Rohrwandungen bekleidende K-Spiegel in das intensiv blau gefärbte Quadrantoxyd; beim Zulassen einer grösseren Luftmenge entfärbt sich dies unter Oxydation zu K_2O (Kämmerer, B. 7. 170). Wird auch beim Erhitzen eines Gemenges von K_2O oder K_2O_4 mit K erhalten. Bläulichgraue oder blaue, nicht metallglänzende, spröde Masse, spez. schwerer als K. Leicht schmelzbar, wird beim Glühen unter Luftabschluss in K und K_2O zerlegt, verbrennt an der Luft schon bei 20 bis 25° zu K_2O_4 und wird durch H_2O ohne Feuererscheinung in KOH verwandelt (Davy, Gay-Lussac und Thénard).

Kaliumoxyd.

Kali.

K_2O; MG. 94,02; 100 Thle. enthalten 83,025 K, 16,975 O.

Bildung und Darstellung. Entsteht beim Verbrennen von K an der Luft neben K_2O_4 (über die Erscheinungen bei der Oxydation des K s. Gmelin-Kraut II. 1. 8; Müller, J. pr. 67. 1272; Vogel, N. Rep. Pharm. 22. 349; Ch. C. 1873. 418; Serullas, J. phys. 91. 170; 93. 120; A. ch. 34. 192); beim starken Erhitzen von K_2O_4. 2 At. K mit 1 Mol. H_2O oder 1 At. K mit 1 Mol. KOH zusammen erh., geben K_2O (Davy). Nach Kühnemann (Dissert. Leipzig 1863; Ch. C. 1863. 491) und Deville wird nach der ersten Methode nur dann reines K_2O erhalten, wenn man die nothwendige Menge CO_2-freier Luft über bis zum Schmelzen erhitztes K leitet. Das K breitet sich dann zu einer dünnen Schicht aus und verbrennt mit weissem Rauch

zu grauweissem K_2O (Kühnemann l. c.). Beketoff (Ch. C. **1881.** 643) erhielt reines K_2O durch Erhitzen eines Gemenges von K_2O_4 mit metallischem K und Ag in einem Ag-Tiegel. Dabei entsteht neben K_2O ein Ag-haltiges Oxyd, wahrscheinlich KAgO (das Produkt löste sich in H_2O unter starker Erhitzung ohne jede Gasausscheidung und wurde durch H leicht zu K reduzirt).

Eigenschaften. Grau, nicht metallglänzend, fest und spröde, von muscheligem Bruch. Härter und wohl auch spezifisch schwerer als KOH. Geruchlos, schmeckt sehr ätzend. Schmilzt etwas über Rothglut, verdampft nur in sehr hohen Tn. SG. etwa 2,656 (Karsten). Bildungswärme von K_2O 97100 cal., Lösungswärme 67400 cal. (Beketoff, Ch. C. **1881.** 643). Nach J. Thomsen (Thermochem. Unters. **3.** 234) ist die Bildungswärme von K_2O in verd. H_2O-Lsg. 164560 cal. Reaktionswärme bei Reduktion von K_2O durch H $+720$ cal. (Beketoff l. c.). Wird mit H_2O unter starker Erhitzung, oft unter Feuererscheinung in KOH übergeführt: $K_2O + H_2O = 2KOH$. K_2O wird zersetzt durch Elektrolyse, durch C in der Weissglut; in der Rothglühhitze durch Cl in KCl und O übergeführt, durch S in K_2S und K_2SO_4, durch P in Phosphorkalium und Phosphat.

Oxyde ähnlicher Zusammensetzung: K_8O_5, K_6O_4, K_4O_3 hat Lupton (Ch. N. **34.** 203; Ch. C. **1877.** 18) durch Leiten von Luft, in einigen Fällen auch von N_2O über mässig erhitztes K nacheinander erhalten. Sie werden auch als Doppelverbindungen (oder Gemenge) des Superoxyds K_2O_2 (s. dieses) mit verschiedenen Moln. K_2O angesehen.

Kaliumhydroxyd.

Kalihydrat, Kaliumhydrat, Aetzkali, Aetzstein, Lapis causticus.

KOH; MG. 55,99; 100 Thle. enthalten 69,71 K, 28,505 O, 1,785 H.

Geschichtliches. Aetzkali wurde nach der Entdeckung des K als Oxyd betrachtet, bis Darcet (Kühnemann, Ch. C. **1863.** 491; A. ch. **68.** 175) zeigte, dass es noch einen anderen Bestandtheil enthalte; Berthollet erkannte diesen als H_2O, und Gay-Lussac und Thénard, sowie Davy bestimmten genau den H_2O-Gehalt des Aetzkalis (und Aetznatrons). Beide Verbindungen wurden nunmehr als Hydrate angesehen, wofür später die Auffassung als Hydroxyd eintrat.

Bildung. Durch Zersetzung von H_2O durch K (über die hiermit verbundenen Erscheinungen s. Gmelin-Kraut II. 1. 8 und 9; ferner oben S. 6). Durch Vereinigung von K_2O mit H_2O. Der Vorgang findet unter sehr bedeutender Erhitzung (bis zum Schmelzen des erzeugten festen Kalihydrats) statt (Berzelius). Beim Einwirken starker Basen (Erdalkalien, Bleioxyd) auf solche K-Salze, deren Säurereste mit den Metallen jener Basen schwer lösliche Salze geben (Karbonat, Sulfat, Chlorid). Beim starken Erhitzen des Kaliumnitrats und

-nitrits, besonders beim Zusammenschmelzen mit gewissen Metallen (Cu, Fe).

Darstellung. Kochen einer Lsg. von 1 Thl. K_2CO_3 in 12 Thln. H_2O mit Aetzkalk in einer Eisen- oder Silberschale, bis alles K_2CO_3 in KOH verwandelt ist: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$. Die Lauge wird von dem Bodensatz (aus dem zuweilen noch eine schwächere Lauge gewonnen wird) klar abgezogen und im Eisentiegel bis zum SG. 1,16, sodann in einem Silbertiegel eingedampft, bis das zurückbleibende ölige KOH in Nebeln zu verdampfen beginnt, endlich der Rückstand auf ein Blech (Kali causticum fusum) oder in Formen gegossen oder auch im Tiegel unter Umrühren erstarren gelassen; in letzterem Falle erhält man es als grobkörniges Pulver. Ist die Lsg. von K_2CO_3 zu konz., so erfolgt die Umsetzung zwischen K_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ nicht (konz. KOH-Lsg. zerlegt $CaCO_3$, Liebig, P. A. 24. 365; Watson, Phil. Mag. 73. 314; Mitscherlich, Lehrb.: Graham-Otto III. 1884. 72; Gmelin-Kraut II. 1. 10 bis 11). Im Grossbetriebe führt man oft den Schmelzprozess bei Leblanc's Verfahren zur Pottasche-Darstellung (s. d.) so weit fort, bis alles CO_2 entwichen, und laugt mit H_2O aus; nach E. Meyer (B. 12. 859) wird durch Eindampfen, Abkühlen und Wiedererhitzen K_2CO_3 aus der gelösten Schmelze abgeschieden; beim Erkalten der karbonatfreien Lauge kryst. das Hydrat $KOH + H_2O$ in grossen Blättern. Die Cl- und S-Verbindungen bleiben in der Mutterlauge zurück. Die Entfernung der letzteren gelingt durch metallisches Zn oder eine Lsg. von Zinkoxyd in kaustischem Alkali (Parnell, Ch. C. 1880. 96). — Löwig (Ch. C. 1877. 31) erh. eine Lsg. von Thonerdekali mit Kalkbrei, dabei entsteht eine Lsg. von KOH, und eine Verbindung von 3 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Thonerde, die sich ausscheidet. — Nach Juroi (B. 9. 201; Ch. C. 1876. 272) wird K_2CO_3 durch überhitzten Wasserdampf zersetzt. — Nach Löwig (B. 16. 843), Mond und Hewitt (Ch. C. 1888. 701), Ellershausen (Ch. C. 1891. [1] 1047 und [2] 399), erh. man Eisenoxyd (Rotheisenstein oder Eisenglanz) mit K_2CO_3 auf heftige Rothglut. Das gebildete Kaliumferrat zerfällt beim Lösen in H_2O in KOH und $Fe_2(OH)_6$. Ellershausen (l. c.) zersetzt das Ferrat durch eine Lsg. von K_2S, wobei KOH und ein unlösliche Verbindung von K_2S mit Schwefeleisen (Doppelsulfuret) entsteht. — Schulze glüht KNO_3 mit reinem Fe_2O_3 (aus oxalsaurem Eisenoxydul) im H-Strom (Ch. C. 1861. 5; Gmelin-Kraut II. 1. 11). — Durch Eintragen von gepulvertem K_2SO_4 in heisses konz. Barytwasser und Abdampfen erhält man eine barythaltige Kalilauge, aus der beim Stehen an der Luft durch CO_2 der Baryt gefällt wird (Schuster, J. pr. 26. 117). Aehnliche Verfahren werden im Grossen benutzt (Hunter, London. Journ. of arts 1866. 222; Techn. J. B. 1866. 219; Espenscheid, Ch. C. 1891. [1] 816; Patentbl. 12. 187): Eine ges. Lsg. von K_2SO_4 wird mit Kalk (Hälfte der äquivalenten Menge) ohne Erwärmen (oder unter hohem Druck) verrührt, der ausgeschiedene Gips abfiltrirt und eingedampft, wobei das noch gelöste K_2SO_4 auskryst. — Würtz (Chem. Gaz. 1852. 203; J. 1852. 357) reduzirt K_2SO_4 mit Leuchtgas zu K_2S und verwandelt dieses durch ein schweres Metalloxyd in K_2O; Lalande (Ch. C. 1888. 200) benutzt hierzu ZnO. — KCl gibt mit PbO KOH und Pb(OH)Cl (Scheele); auf diese Reaktion

gründen sich ebenfalls technische Darstellungsweisen: Lake (B. 3. 41), Soc. industr. Lorraine (B. **16.** 2535), bei letzterer wird das Alkali durch Alk. ausgezogen und dieser abdest.

Nach diesen Methoden dargestellte Kalilauge ist durch K_2CO_3, KCl, K_2SO_4, K_2HPO_4, durch SiO_2, Al_2O_3, NaOH und schwere Metalloxyde verunreinigt. Die Abscheidung der Kalisalze gründet sich auf die Löslichkeit von KOH in Alk. (Berthollet, Cr. A. **1786.** [2] 211); die schweren Metalloxyde entfernt man durch Behandeln der heissen Lsg. mit KSH (Stas, Atomg. und Prop. 33). Gewöhnlich enthält die so gereinigte Kalilauge noch etwas KCl und Spuren von K_2CO_3 und Acetat (Gmelin-Kraut II. **1.** 11, 12; Graham-Otto III. **1884.** 97). — Die Zerlegung von KNO_3 durch Metalle eignet sich besonders zur Darstellung von KOH im Kleinen. Nach Wöhler (Ann. Pharm. **87.** 373; J. **1853.** 336) glüht man 1 Thl. KNO_3 mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Cu-Blech im eisernen oder kupfernen Tiegel, laugt nach dem Erkalten mit H_2O aus und zieht die Kalilauge vom CuO ab (s. a. Geuther, Ann. Pharm. **97.** 223). Zuweilen enthält nach dieser Methode dargestelltes KOH noch etwas KNO_3 oder KNO_2 (Graf, Pharm. Viertelj. **4.** 65; Riegel, N. J. Ph. **3.** 261), nach Pollacci (B. **5.** 1054) mitunter Cu. Letzterer ersetzt Cu auch durch Fe.

Eigenschaften. H_2O-freies KOH ist weiss, hart und spröde, oft von faserigem oder strahligem Gefüge, schmilzt noch unter Rothglut zu farblosem Oel, verflüchtigt sich bei Rothglut als weisser Dampf und zerfällt in Weissglut in K, H und O (Deville, C. r. **45.** 857). Anwendung dieser Eigenschaft zur Darstellung von K s. Gmelin-Kraut (II. **1.** 12). SG. 2,1 (Dalton), 2,044 (Filhol). An der Luft zerfliesslich, in H_2O unter starker Erhitzung lösl. 100 Thle. KOH nehmen bei 16 bis 20° über H_2O 56 Thle. H_2O auf (Mulder, Scheik. Verh. 3. D., 3. St. **1864.** 273). 1 Thl. KOH wird von 0,5 Thln. H_2O (Lowitz), von 0,45 Thln. (Bineau, C. r. **41.** 509) gelöst. Die Lsg., Kalilauge, ist bei grösserer Konzentration ölartig, schmeckt sehr ätzend, verseift Fette und zerstört leicht organische Körper. Färbt durch Säuren geröthete Lackmustinktur blau, Fernambuktinktur roth, blaue und rothe Pflanzenfarbstoffe (Veilchenaufguss etc.) grün, Curcuma braunroth (Hartwig, J. pr. **22.** 49). Die Lsg. erw. sich beim Verdünnen mit H_2O unter Kontraktion: 1 Vol. Kalilauge von 22° Bé. verdichtet sich mit 1 Vol. H_2O um 4,5% vom Vol. des H_2O (Payen, A. ch. **50.** 305). Die Abhängigkeit des Volums von der T. lässt sich für eine Kalilauge vom SG. 1,2738 bei 0° durch die Gleichung: $V = 1 + 0{,}0004150t + 0{,}000000577t^2$ ausdrücken (zwischen 13° und 100°) Frankenheim (J. **1847** und **48.** 69). SG. der Kalilauge bei verschiedener Kontraktion und bei 15° zeigt die Tabelle auf S. 12 (Dalton, Graham-Otto III. **1884.** 77; Tünnermann, H. Schiff, Ann. Pharm. **107.** 300; Gerlach, Anal. Zeitschr. **8.** 279).

Prozentgehalt der Lsg.	K_2O	KOH	Prozentgehalt der Lsg.	K_2O	KOH	Prozentgehalt der Lsg.	K_2O	KOH
1	1,010	1,009	22	1,242	1,198	43	1,564(?)	1,450
2	1,020	1,017	23	1,256	1,209	44	1,570	1,462
3	1,030	1,025	24	1,270	1,220	45	1,584	1,472
4	1,039	1,033	25	1,285	1,230	46	1,600	1,488
5	1,048	1,041	26	1,300	1,241	47	1,615	1,499
6	1,058	1,049	27	1,312	1,252	48	1,630	1,511
7	1,068	1,058	28	1,326	1,264	49	1,645	1,527
8	1,078	1,065	29	1,340	1,278	50	1,660	1,539
9	1,089	1,074	30	1,355	1,288	51	1,676	1,552
10	1,099	1,083	31	1,370	1,300	52	1,690	1,565
11	1,110	1,092	32	1,385	1,311	53	1,705	1,578
12	1,121	1,110(?)	33	1,403	1,324	54	1,720	1,590
13	1,132	1,111	34	1,418	1,336	55	1,733	1,604
14	1,143	1,119	35	1,431	1,349	56	1,746	1,618
15	1,154	1,128	36	1,455	1,361	57	1,762	1,630
16	1,166	1,137	37	1,460	1,374	58	1,780	1,641
17	1,178	1,146	38	1,475	1,387	59	1,795	1,655
18	1,190	1,155	39	1,490	1,400	60	1,810	1,667
19	1,202	1,166	40	1,504	1,411	65	—	1,729
20	1,215	1,177	41	1,522	1,425	70	—	1,790
21	1,230	1,188	42	1,539	1,438			

Nach Bestimmungen von Pickering (Phil. Mag. [5] 37; Ch. C. **1894**. [1] 853) ist das SG. der Lsgn. bei 15° und den Prozentgehalten:

Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.
0	0,99918	18	1,16875	36	1,35485
1	1,00834	19	1,17855	37	1,36586
2	1,01752	20	1,18839	38	1,37686
3	1,02671	21	1,19837	39	1,38793
4	1,03593	22	1,20834	40	1,39906
5	1,04517	23	1,21838	41	1,41025
6	1,05443	24	1,22849	42	1,42150
7	1,06371	25	1,23866	43	1,43289
8	1,07302	26	1,24888	44	1,44429
9	1,08240	27	1,25918	45	1,45577
10	1,09183	28	1,26954	46	1,46733
11	1,10127	29	1,27997	47	1,47896
12	1,11076	30	1,29046	48	1,49067
13	1,12031	31	1,30102	49	1,50245
14	1,12991	32	1,31166	50	1,51430
15	1,13995	33	1,32236	51	1,52622
16	1,14925	34	1,33313	52	1,53822
17	1,15898	35	1,34396		

Für Lsgn. geringerer Konzentration, bis zum Prozentgehalt 5 gilt folgende Beziehung zwischen dem SG. der Lsg. und dem des reinen H_2O bei gleicher T.: $D_t = d_t + 0,0093717p$, wo D_t = SG. der Lsg., d_t = SG. des reinen H_2O bei der T. t, p = Prozentgehalt an H_2O-

freiem KOH (Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada, Ch. N. 62. 223, 232; Ch. C. 1890. II. 939).

In Alk. ist KOH ebenfalls llösl.; die Lsg. färbt sich allmählich braun. H_2O-freier Ae. nimmt, mit trockenem Alkali geschüttelt, alkalische Reaktion an (Skey Ch. N. 36. 48; Ch. C. 1877. 594).

$KOH + 2H_2O$ bildet sich beim Erkaltenlassen einer konz. Kalilauge (Lowitz, Cr. A. **1796**. 1, 306) oder beim raschen Abkühlen der heiss ges. Lsg. (Schöne, P. A. **131**. 147; J. **1867**. 186). Wasserhelle, sehr spitze Rhomboëder oder anscheinend rhombische Octaëder (selten ausgebildet) (Walter, P. A. **39**. 192). S. 35,5° (Pickering). SG. 1,987 (Gerlach, Chem. Ind. **9**. 241; Ch. C. **1886**. 786). Verwittert im Vakuum über H_2SO_4 zu einer undurchsichtigen Masse, wobei annähernd 1 Mol. H_2O fortgeht. — Aus alkalischen Lsgn. von KOH verschiedener Konzentration stellte Göttig (J. pr. **143**. 560; B. **20**. 1049) mehrere Hydrate dar, annähernd von der Zusammensetzung:

$2KOH + 9H_2O$, bei gewöhnlicher T. in grossen, säulenförmigen Krystallen abgeschieden,

$2KOH + 5H_2O$, beim Eindampfen einer mässig konz. Lsg. in feinen, filzigen Krystallnadeln erhalten,

$KOH + 1\frac{1}{2}H_2O$, bei fortgesetztem Eindampfen der mässig konz. Lsg. entstehend. Schmelzen unterhalb 40° resp. 50° und bei 100°. Die beiden ersten Hydrate verlieren über H_2SO_4 3 resp. 1½ Mol. H_2O und zeigen beim Auflösen in H_2O rotirende Bewegungen. **$KOH + H_2O$**, S. 143°, und **$KOH + 4H_2O$**, S. —32,7°, werden von Pickering (Ch. N. **67**. 249; Soc. **63**. 890) angegeben. Hydrate von zweifelhafter Zusammensetzung wurden von Maumené (C. r. **99**. 631; Ch. C. **1884**. 916) und Belohoubek (Ch. C. **1882**. 750) durch Verdunstenlassen von wässerigen oder alkoholischen Lsgn., oder auch durch Schmelzen und Erstarrenlassen von KOH dargestellt (so von Letzterem 20 kryst. Verbindungen, angeblich von der allgemeinen Formel: $KOH + mH_2O$).

Kalilauge nimmt, wenn nicht zu konz., beträchtliche Mengen NH_3 auf. Lsgn. mit mehr als 15 Mol. H_2O auf 1 Mol. KOH absorbiren geringere Mengen NH_3, als das gleiche Vol. H_2O aufnehmen würde; die Minderaufnahme ist dem Gehalt an KOH proportional (Raoult, C. r. **77**. 1078; A. ch. [5] **1**. 262). Ueber die Lösungswärme bei der Aufnahme von NH_3 s. Raoult (l. c.).

Die Sied. von Kalilauge bei verschiedenem Prozentgehalt an K_2O zeigt folgende Tabelle (Dalton, Syst. 2. 293):

Proz. K_2O	39,9	36,8	34,4	32,4	29,4	26,3	23,4	19,5	16,2	13,0	9,5	4,7
SG.	1,47	1,44	1,42	1,39	1,36	1,33	1,28	1,23	1,19	1,15	1,11	1,06
Sied.	129,5	123,9	118,3	115,5	112,2	109,4	106,6	104,4	103,3	101,7	101,1	100,5

Nach Guyton-Morveau soll eine aus gleichen Theilen KOH und H_2O bestehende Flüss. erst unterhalb —54° gefrieren (vielleicht eine übersättigte Lsg.). Die Erniedrigung des Gefrierpunktes beträgt für 1 g KOH auf 100 g H_2O nach Rüdorff 0,394° (0,399°) (P. A. **114**. 77; **116**. 55; **145**. 620), nach Raoult 0,630°, darnach die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 35,3 (C. r. **97**. 941). de Coppet schliesst aus Rüdorff's Versuchen auf die Existenz verschiedener Hydrate von KOH

in der Lsg. (A. ch. [4] **24.** 549), vergl. auch unten Thermochem. Untersuchungen von Berthelot. Ueber die Dampfspannung der wässerigen Lsgn. s. Errera (G. XVIII **1888.** 225).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 103170 cal., bei der Zersetzung von H_2O durch K 48100 cal., beim Lösen von K_2O in H_2O +68990 cal. (J. Thomsen). Die Lösungswärme von KOH ist nach J. Thomsen +13290, nach Berthelot (Ber. **6.** 622 und 625; A. ch. [5] **4.** 126) +12460 cal., bei einem Kalihydrat der Zusammensetzung: $KOH + 0,88\,H_2O$ betrug die Lösungswärme nur +4600 cal.; das kryst. Hydrat $KOH + 2H_2O$ wird aus H_2O-freiem KOH unter Entwickelung von 9630 cal. gebildet und löst sich unter Wärmeabsorption: —30 cal. Die beim Lösen von KOH in verschiedenen Molekülzahlen (allgemein n) entwickelten Wärmemengen können auf die allgemeine Formel: $A = \frac{23}{n^2}$ gebracht werden, welche bis zu n = 11 richtige Werthe gibt, für Molekülzahlen, die grösser als n, muss zunächst zu $A = \frac{23}{n^2}$ ein Glied: $-\frac{23}{10n}$ hinzugefügt werden, späterhin reduzirt sich die Formel auf das letzte Glied. Aus diesen Zahlenwerthen leitet Berthelot die Existenz mehrerer Hydrate ab, die zum Theil wahrscheinlich in dissociirtem Zustande in der Lsg. bestehen (vergl. oben Belohoubek, Darstellung von Hydraten).

KOH ist die stärkste aller Basen (neben RbOH und CsOH), scheidet die Erdalkalien, die Erden und schweren Metalloxyde aus ihren Lsgn. ab. Mit starken Säuren, wie H_2SO_4, HNO_3, $HClO_3$ gibt es völlig neutral reagirende Salze; die neutralen Salze der schwächeren Säuren (CO_2, B_2O_3, H_3PO_4, SiO_2) reagiren alkalisch. Verbindet sich mit Säuren gewöhnlich schon in der Kälte, absorbirt begierig CO_2 aus der Luft, dagegen greift es SiO_2 und B_2O_3 erst in Rothglühhitze an. Beim Glühen mit Kohle entsteht unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen K_2CO_3. Bei der Elektrolyse von schwach angefeuchtetem KOH werden an der Anode O, an der Kathode H und K frei (Davy, Brester, Arch. néerl. **1.** 296; J. **1866.** 84; Bourgoin, Bl. [2] **12.** 435). Nach Janeczek (B. **8.** 1018) tritt bei Elektrolyse von trockenem geschmolzenem KOH an der Anode O und H_2O (aus der Hydroxylgruppe OH entstanden), an der Kathode K und etwas H auf (letzterer entsteht offenbar durch Einwirkung von K auf das geschmolzene KOH, denn mit dem Aufhören der H-Entwickelung ist auch K aus der Schmelze verschwunden).

Verwendung. Zur Bereitung der Schmierseife und Oxalsäure; in der chemischen Analyse.

Kaliumsuperoxyd.

Kaliumtetroxyd.

K_2O_4; MG. 141,90; 100 Thle. enthalten 55,01 K, 44,99 O.

Bildung und Darstellung. K entzündet sich in der Luft, N_2O oder NO bei 60 bis 80° und verbrennt mit weissem oder rothem Feuer

zu K_2O_4. Das Oxyd entsteht ferner beim starken Glühen der anderen Kaliumoxyde, sowie von KOH in trockenem O; ferner beim Erhitzen des K mit KNO_3 oder einigen Metalloxyden, auch beim Glühen von KNO_3 für sich in unreinem Zustande (Gay-Lussac und Thénard). Während der Oxydation färbt sich die Oberfläche des geschmolzenen Metalls dunkelblau und verglimmt unter Rauchentwickelung zu einem erst weissen, später gelben amorphen Pulver. Harcourt bringt K in einen mit N gefüllten Ballon, erh. es zum Schmelzen und verdrängt N langsam durch trockene Luft (Soc. **15.** 276; J. **1861.** 169). Carrington Bolton schmilzt KNO_3 in einem Glasrohr und wirft beim Beginn der O-Entwickelung Stückchen blankes K darauf. Das Metall verbrennt dann mit glänzendem Licht zu gelbem K_2O_4, das sich in dem geschmolzenen Metall mit dunkelrother Farbe löst (Ch. N. 53. 289; Ch. C. **1886.** 661). Gay-Lussac und Thénard gaben diesem Oxyde die Formel K_2O_3, die richtige Zusammensetzung lehrte Harcourt durch Bestimmung der Zersetzungsprodukte (durch H_2O etc.) kennen.

Eigenschaften. Amorphes Pulver von der Farbe des Bleichromats, erweicht bei 280° und schmilzt bei Rothglut zu einer schwarzen, durchsichtigen Flüss., die beim Erkalten in Blättchen kryst. (Gay-Lussac und Ténard, Harcourt). K_2O_4 zerfällt in Weissglühhitze in K_2O und O (Davy), beim Glühen von 1 Mol. im Silberschälchen werden 2 At. O frei, der Rückstand besteht aus K_2O und Ag_2O (Harcourt). Zerfliesst in feuchter Luft unter Entwickelung von O, H_2O zerlegt es unter Aufbrausen in O und KOH (Brodie, P. A. **121.** 397), die Lsg. enthält nach Schönbein auch H_2O_2. Im H-Strom zerlegt es sich ohne Feuererscheinung in KOH und H_2O nach: $K_2O_4 + 3H_2O = 2KOH + 2H_2O$ (Gay-Lussac und Thénard). C, CO, CO_2 und C-haltige Stoffe (Holz, Eiweiss etc.) erzeugen unter lebhafter Erhitzung K_2CO_3, wobei sich O entwickelt. Es führt S und P in die höchsten Oxydationsstufen über (wobei Spuren H_2S und K_2S, resp. PH_3 und Phosphorkalium entstehen) (Gay-Lussac und Thénard). N_2O wirkt auf K_2O_4 nicht ein, NO bildet in der Hitze KNO_2 (und KNO_3, Harcourt) und NO_2; beim Erhitzen in NH_3 entsteht ohne Feuererscheinung KOH und N. K_2O_4 oxydirt viele Metalle und Metalloide mit oder ohne Feuererscheinung (K, As, Sb, Sn, Zn, Cu, Fe, Ag, selbst Pt), sowie niedrige Oxydationsstufen derselben (MnO etc.), mit $CuSO_4$ gibt es einen grünen Niederschlag (Gemenge von blauem $Cu[OH]_2$ und gelbem Superoxydhydrat; letzteres wird durch Ueberschuss von K_2O_4 wieder zu $Cu[OH]_2$ reduzirt) (Gay-Lussac und Thénard, Brodie, J. pr. 88. 342; J. **1862.** 115; Carrington Bolton l. c.).

Von Harcourt wird ein Superoxyd K_2O_2 angegeben, das sich bei Oxydation von K als weisse Masse vorübergehend bildet und auch beim Erhitzen des K in N_2O entstehen soll. Nach Schöne (A. **193.** 241) wird eine Lsg. desselben beim Vermischen äquivalenter Mengen KOH und H_2O_2 erhalten. Beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum entsteht daraus K_2O_4 und das Hydrat $KOH + H_2O$ nach: $3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$. Durch Verdampfen einer Lsg., enthaltend 1 Aeq. KOH und 3 Aeq. H_2O_2, wird eine Verbindung $K_2H_4O_6$ (Konstitution: K_2O_2, $2H_2O_2$ oder $K_2O_2[OH]_4$) gebildet, die sich schon von —10° an allmählich unter Entwickelung von O und Gelbfärbung zersetzt im Sinne

der Gleichung: $3K_2H_4O_6 = 3O_2 + K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$. Dieses Zersetzungsprodukt wird an feuchter Luft vollständig zu KOH reduzirt: $K_2O_4 = K_2O_2 + O_2$ und $3K_2O_2 + 6H_2O = K_2O_4 + 4(KOH + H_2O)$ (s. o.) etc., bis alles Superoxyd in KOH umgewandelt (Schöne l. c., Graham-Otto III. **1884**. 86).

Kalium und Chlor.

K bildet mit Cl Kaliumchlorid KCl; ein Subchlorid K_2Cl ist wenig bekannt.

Kaliumsubchlorid.

K_2Cl.

Entsteht beim Zusammenschmelzen von K mit KCl im H-Strom als dunkelblaue Masse (H. Rose, P. A. **120**. 1; J. **1863**. 181) oder bei Elektrolyse von geschmolzenem KCl (Bunsen und Kirchhoff, P. A. **113**. 345). Es zerlegt sich in Berührung mit H_2O in KCl und KOH unter Entwickelung von H.

Kaliumchlorid.

Chlorkalium, Digestivsalz, Sal digestivum s. febrifugum Sylvii.

KCl; MG. 74,40; 100 Thle. enthalten 52,46 K, 47,54 Cl.

Vorkommen. Gelöst im Meerwasser und in den meisten Salzsoolen, in Salzlagern (Stassfurt, Kalusz etc.) als KCl kryst. (Sylvin) oder in Doppelverbindungen: Carnallit KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$, Douglasit $K_2FeCl_4 + 2H_2O$. Findet sich auch in der Asche von Binnenland-, Strand- und Seepflanzen und demnach als Verunreinigung in der daraus dargestellten Pottasche, ferner auch in der Kelp- und Varec-Soda. Auch in der Melassenschlämpe kommt KCl in reichlicher Menge vor.

Bildung. K verbindet sich mit Cl gewöhnlich unter Entzündung (Merz und Weith, B. **6**. 1518) und verbrennt in Cl mit rother Flamme zu KCl (Davy); reines K bedeckt sich in einer Cl-Atmosphäre zunächst mit einer dunkelrothen Schicht und entzündet sich erst bei höherer T. (Cowper, Ch. N. **47**. 70; Ch. C. **1883**. 213); bei —80° behält es in Cl seinen Glanz (Donny und Mareska, C. r. **20**. 817; A. **56**. 160). K treibt viele Metalle aus ihren Cl-Verbindungen aus (z. B. Mg aus $MgCl_2$) und verbindet sich mit Cl. Durch Einwirkung von K auf HCl (s. Gmelin-Kraut I. **2**. 380), sowie durch Neutralisation von KOH und K_2CO_3 mit HCl (s. a. Gmelin-Kraut I. **2**. 421). Aus einer Lsg. von K_2SO_4 fallen beim Einleiten von HCl 70% des Salzes als KCl aus (Margueritte, C. r. **43**. 50; J. **1856**. 113).

Darstellung. Die eben vorgeführten Bildungsweisen finden zur Darstellung von KCl keine Anwendung. Nur wenn völlig reines KCl erhalten werden soll, empfiehlt sich die Methode, reines K_2CO_3 mit reinem HCl zu neutralisiren und die Lsg. zu verdampfen. Das technisch verwendete KCl wird in ausreichender Reinheit aus dem natürlichen Vorkommen abgeschieden:

1. Aus den Stassfurter Abraumsalzen (Gemenge von Carnallit 55 bis 65 %, NaCl 20 bis 25 %, Kieserit $MgSO_4, H_2O$ 10 bis 20 %, Tachhydrit $CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$ 2 bis 4 %). Die Darstellung geschieht nach zwei Hauptmethoden, die beide auf der leichten Löslichkeit von Carnallit im Vergleich zu NaCl und Kieserit, ferner auf der leichten Zersetzbarkeit von Carnallit in KCl und $MgCl_2$ und der leichten Löslichkeit desselben in $MgCl_2$-Lsg. beruhen:

a) Das Rohsalz wird in H_2O gelöst und durch Dampf erh.; es entsteht ein Niederschlag von NaCl und Kieserit; aus der heissen Lauge (vom SG. 1,32) scheidet sich beim Abkühlen neben kleinen Mengen KCl, $MgCl_2$ und $MgSO_4$ viel NaCl ab, nach deren Entfernung und bei weiterem Abkühlen ein KCl-reiches Salzgemenge (mit ca. 75 bis über 85 % KCl); bei vorheriger Verdünnung kryst. fast reines KCl. Die Mutterlauge wird eingedampft, bis KCl als künstlicher Carnallit nahezu vollständig auskryst. ist, und dieser in heissem H_2O gelöst; beim Erkalten wird eine zweite Krystallisation von KCl erhalten. Man wäscht mit kaltem H_2O, um $MgCl_2$ und (zum Theil) NaCl zu entfernen, und trocknet im Calcinirofen oder auf Darren. Die Mutterlauge von der zweiten KCl-Krystallisation, sowie die Waschlaugen (KCl, NaCl, $MgCl_2$ enthaltend) werden in den Prozess zurückgeführt (zum Lösen des Rohsalzes etc.).

b) Man bewirkt die Trennung des Carnallits von NaCl und Kieserit im Rohsalz durch Behandeln mit kaltges. $MgCl_2$-Lsg. in der Hitze; die von dem Niederschlag (aus den beiden letztgenannten Salzen bestehend) abgezogene Lsg. lässt dann beim Erkalten ziemlich reines Carnallit niederfallen. Durch Auflösen desselben in reinem H_2O, Erhitzen und Wiedererkaltenlassen gewinnt man KCl von 98 bis 99 %. Die Löserückstände bestehen wie beim Verfahren a) aus NaCl und Kieserit. Ueber beide Methoden s. Schrader (Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. **1862**. 347; W. J. **1862**. 219); Fr. Mohr (D. **174**. 164; W. J. **1864**. 196); Frank (W. J. **1864**. 196); Michels (ebend. **1865**. 281; **1868**. 276); Fuchs (Bull. soc. d'encour. **1865**. 146, 209; W. J. **1865**. 290); Joulin (Bl. [2] **3**. 323, 401; **4**. 329; **6**. 98, 177, 355); Stromeyer (W. J. **1866**. 210); Hermann (J. pr. **60**. 284); Jauet (Ch. C. **1889**. [2] 528; W. J. **1871**. 279; **1875**. 474; **1881**. 223; **1882**. 305; **1883**. 310; **1884**. 326).

Bei der Methode von Fischer (J. pr. **144**. 222) wird Stassfurter Kalisalzlauge nach Zugabe von vorwiegend $MgCl_2$ enthaltenden Laugen (restirende Lauge dieses Prozesses und Waschlauge) im Vakuum eingedampft; es fällt reines NaCl aus. Bei weiterem Eindampfen setzt sich Kieserit mit KCl unter Bildung von K_2SO_4 und des Doppelsalzes $MgSO_4, K_2SO_4$ um; letztere Salze (die in $MgCl_2$-haltiger Lauge wlösl.) fallen beim Erkalten aus, daneben auch etwas NaCl und $MgSO_4$. Durch fortgesetztes Eindampfen und Wiederholung jenes Prozesses erhält man eine sulfatfreie Lauge, aus der entweder KCl oder Carnallit gewonnen wird. — Auf gleichen Prinzipien beruht die Methode zur Darstellung von

KCl aus Kainit ($K_2SO_4,MgSO_4,MgCl_2$) von Dupré (B. 24. 171c). — In Kalusz, wo nur KCl und NaCl gemischt vorkommt, erh. man das Salz mit kaltges. KCl- und NaCl-Lsgn.; die Lauge nimmt nur KCl auf, welches beim Erkalten kryst. (Graham-Otto III. 1884. 90).

2. Aus Meerwasser. Ausgangsmaterial für die Darstellung sind die Mutterlaugen von NaCl (s. dieses). Durch freiwillige Verdunstung der Mutterlauge von 32° Bé. und periodische Abkühlung wird NaCl und Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$) abgeschieden, wenn die D. auf 34° Bé. gestiegen ist, auch das Doppelsalz $K_2SO_4,MgSO_4 + 6H_2O$, bei stärkerer Konzentration mit Carnallit untermischt. Aus dem Gemenge dieser beiden Doppelsalze (dem Sommersalz) kann ein Theil des darin enthaltenen Kali als KCl gewonnen werden: Man löst in reinem heissem H_2O, beim Erkalten scheidet sich $K_2SO_4,MgSO_4 + 6H_2O$ ab; die Lsg. wird nun stark (auf — 15°) abgekühlt, wobei Na_2SO_4 und NaCl auskryst., dann mit kochender $MgCl_2$-Lauge vermischt; beim Erkalten erhält man eine Ausscheidung von Carnallit. Letzterer wird, wie oben beschrieben, auf KCl verarbeitet. [Frühere Methode von Balard (Bull. soc. d'encour. 1865. 567; W. J. 1865. 296), s. a. Merle (Bl. [2] 10. 63; W. J. 1868. 285), Usiglio (A. ch. [3] 27. 172; J. B. 1849. 643).] Nach dem gegenwärtig gebräuchlichen Verfahren von Giraud wird Lauge von 27° Bé. durch Sonnenhitze verdampft, wobei NaCl und $MgSO_4$ (gemischtes Salz) abgesetzt werden; in der Winterkälte kryst. $MgSO_4$ aus. Die restirende Lauge gibt beim Eindampfen (event. unter Zusatz von $MgCl_2$-Lauge) reichlich Carnallit (Graham-Otto III. 1884. 90). S. a. A. W. Hofmann (Entwickelung d. chem. Ind. 1875. 412); Wagner (Chem. Techn. 1886. 200).

3. Aus der Asche der Seealgen oder Tange (Kelp oder Varech). Die beim Einäschern der Tange erhaltene halbverglaste Masse enthält in 100 Thln. 13,5 Thle. KCl, 16 Thle. NaCl, 10 Thle. K_2SO_4. Der Kelp wird mit H_2O ausgelaugt und eingedampft, es fällt K_2SO_4, dann etwas KCl, endlich NaCl, das in heissem H_2O nur unbedeutend löslicher als in kaltem, dann wieder eine Partie KCl. Dieses Verfahren wird viermal wiederholt, im Rückstande finden sich dann nur noch Sulfate, Thiosulfate, Alkalikarbonate, Schwefelalkalien, Jodkalium.

Die Verunreinigungen in KCl (auch wenn mehrfach umkryst.) sind Spuren von NaCl, SiO_2 und Al_2O_3, welche sich beim Schmelzen abscheiden; beim Glühen mit NH_4Cl und Platinsalmiak schlägt sich SiO_2 mit Pt als Bodensatz nieder (Stas, Atomg. und Prop. 250).

Eigenschaften. Farblos, als Sylvin auch weiss (oder röthlich), mit Glasglanz. Kryst. in regulären Würfeln, die zuweilen plagiëdrische Hemiëdrie erkennen lassen, oft säulenförmig verlängert sind und wie NaCl trichterförmige Gruppen bilden. Gelegentlich, bei Gegenwart von KJO_3 oder K_2CO_3, werden Octaëder, bei Gegenwart von PbO und $HgCl_2$ Rhombendodekaëder, von Kohlenwasserstoffen Ikositetraëder erhalten. Besitzt den Geschmack von NaCl. SG. 1,836 (Kirwan), 1,915 (Karsten), 1,945 (Kopp, Stolba) bezogen auf H_2O von 15°, 1,978 (Joule und Playfair) bezogen auf H_2O von 3,9°, 1,986 (Buignet), 1,994 (Filhol), 1,995 (Schiff), 1,998 (Schröder) bezogen auf H_2O von 3,9°, 1,945 bis 1,995 (Clarke, Const. of nat.), bei 0° 1,995, beim S. 1,612 (Quincke), bei 16° 1,989 (Retgers, O. 3. 289; Ch. C. 1889.

[1] 737); von Sylvin: 1,9824 (Reichhardt, A. P. [2] **127.** 34), 2,025 (Bischof). In der Hitze verknistert KCl zunächst, schmilzt nach Carnelley (Soc. **1876.** [1] 489) bei 734 oder 738°, nach Braun bei 730° (Tilden und Shenstone, B. **16.** 2486; Soc. **35.** 345), nach V. Meyer und Riddle (Ber. **26.** 2443) bei 766°; es gesteht beim Erkalten zu einer farblosen, glasartigen oder krystallischen Masse mit würfeliger Textur. Verflüchtigt sich in Glühhitze unzersetzt (Stas), verliert bei Kirschrothglut in einem trockenen Luftstrome höchstens 1/1000, in feuchter Luft etwa 3/1000 bis 6/1000 des Gewichts (Gorgeu, C. r. **102.** 1164; Ch. C. **1886.** 531).

Durchaus luftbeständig, nicht hygroskopisch. Löst sich in H_2O unter Kälteerzeugung; 30 Thle. KCl in 100 Thln. H_2O von 13,2° gelöst, erniedrigen die T. auf + 0,6° (Rüdorff, B. **2.** 68; J. **1869.** 55); 20 Thle. Sylvin mit 80 Thln. H_2O von 18,75° ergeben die T. 7,25° (Bischof, Hanamann, Pharm. Viertelj. **13.** 7).

Löslichkeit in H_2O:

Mulder (Scheik. Verh. **1864.** 39)		de Coppet (A. ch. [5] **30.** 414; Ch. C. **1884.** 392)				Andreä (J. pr. **137.** 468) Nach zwei Methoden gefunden.				Tilden und Shenstone (Soc. **35.** 345; B. **16.** 2486)	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
10	32,0	-11,0	24,46	38,8	39,71	0,05	27,988	0,00	27,986	0	29,2
15	33,4	-6,4	25,78	46,15	42,34	7,00	30,314	5,52	29,851	100	56,5
20	34,7	0,0	27,90	55,1	44,51	10,50	31,406	10,62	31,454	130	66
30	37,4	3,9	29,37	64,95	47,17	59,17	45,264	14,52	32,547	180	78
40	40,1	9,4	30,84	74,25	49,27			34,42	38,525		
50	42,8	14,95	32,66	86,6	52,53			59,92	45,473		
60	45,5	19,0	34,32	107,65	58,5						
70	48,3	25,7	36,10	109,60	59,26						
80	51,0										
90	53,8										
100	56,6										

Aus den beobachteten Zahlen sind die Gleichungen berechnet:
$s = 28{,}51 + 0{,}2837\,t$ $\quad s = 29{,}33 + 0{,}3206\,(t-4) - 0{,}000577\,(t-4)^2$.

Étard (C. r. **98.** 1432 bis 34; Ch. C. **1884.** 581) findet den Ausdruck: $s = 20{,}5 + 0{,}1445\,t$. Ueber das SG. der Lsgn. siehe besonders Gerlach (Anal. Zeitschr. **8.** 281; J. **1859.** 43); die fernere Literatur in Gmelin-Kraut II, **1.** 76. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KCl in 100 g H_2O nach Rüdorff (P. A. **114.** 63; J. **1861.** 56) 0,446°, de Coppet (A. ch. [4] **24.** 505) 0,445°, Raoult (C. r. **98.** 509) 0,451°, demnach die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (M. A) 33,6. Die ges. Lsg. gefriert bei — 10,9° (Rüdorff), — 9° (Etard, C. r. **98.** 1432). 30 Thle. KCl, mit 100 Thln. H_2O gemischt, erniedrigen die T. um 12,6°, 30 Thle. KCl beim Vermischen mit 100 Thln. Schnee die T. von — 1° auf — 11° (Rüdorff, B. **2.** 68; P. A. **122.** 337; J. **1864.** 94).

Wasserfreie flüssige HCl löst KCl nicht, beim Einleiten von HCl in die Lsg. wird KCl gefällt (Margueritte, C. r. **43.** 50; J. **1856.** 113). Die Löslichkeit in einem Gemisch von H_2O und HCl nimmt mit steigendem HCl-Gehalt ab; 100 g eines Gemisches mit 60% HCl lösen nur 1,9 g KCl. Ueber die Beeinflussung der Löslichkeit von KCl in H_2O durch HCl siehe Engel (C. r. **102.** 619) und Jeannel (C. r. **103.** 381).

Gasförmiges NH_3 fällt KCl aus seinen H_2O-Lsgn. beim Einleiten (Giraud, Bl. **43.** 552; B. **18.** 427c); festes KCl absorbirt unter hohem Druck viel NH_3, wobei es aufschwillt, verliert aber das Gas rasch an der Luft (Weyl, P. A. **123.** 362). Kalilauge entzieht der ges. H_2O-Lsg. bei 12° H_2O und fällt es aus, bis die Konzentration $KOH, 6H_2O$ erreicht ist (Berthelot, C. r. **76.** 1111). KCl löst sich in wässerigem 20%igem Kaliumacetat (Stromeyer). In H_2O-freiem Alk. unlösl.; ein Gemisch von Alk. mit H_2O löst KCl, aber weniger reichlich als das in ihm enthaltene H_2O allein. Löslichkeit von HCl (δ) in Alk. von verschiedenem SG. (D) bei verschiedener T. (t):

D	0,9904	0,9848	0,9793	0,9726	0,9573	0,9390	0,8967
δ	23,2	19,9	15,7	11,9	7,1	4,2	1,89
t	0,27	0,255	0,233	0,205	0,162	0,125	0,061

(Gerardin, A. ch. [4] **5.** 139; J. **1865.** 40.) Die Löslichkeit in Alk. einer Stärke steigt proportional der T. Bei 15° lösen 100 Thle. Alk. von p Gewichtsprozenten und dem SG. s die nachstehenden Mengen KCl:

p	10	20	30	40	50	60	70
s	0,984	0,972	0,958	0,940	0,918	0,896	0,848
KCl . . .	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45

(Gerardin l. c.). Auch in einem Gemisch von H_2O und Holzgeist lösl. (Schiff, A. **118.** 365; J. **1861.** 87; Gmelin-Kraut II. **1.** 77).

Die optische Refraktion einer verd. KCl-Lsg. ist: $\mu = 0,278$; die Mol.-Refraktion (μ.M.) = 20,7 (Doumer, C. r. **110.** 40). Die Brechungsindices der wässerigen Lsgn. wachsender Konzentration lassen sich angeblich durch eine einmal gebrochene Gerade darstellen, deren Knick bei der Konzentration $KCl + 80H_2O$ und dem zugehörigen Brechungsindex 1,3423 liegt (Bary, C. r. **114.** 827; Ch. C. **1892.** [1] 769).

Spez. Wärme von festem KCl 0,171 zwischen 13 und 46° (Kopp, A. Suppl. III. **1.** 289). Die spez. Wärme ist für Lsgn., in denen auf 2 Aeq. (= 149,2) KCl:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O kommen	
	0,8312	0,9032	0,9483,	zwischen 17 u. 20°
Mol.-Wärme	872	1760	3555	

für Lsgn. gleicher Zusammensetzung:

Spez. Wärme	0,8344	0,9055	0,9490	zwischen 20 u. 51°
Mol.-Wärme	876	1765	3558	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] **55.** 113; Ch. C. **1876.** 289).

Die Ueberführungszahl (Maass der Ionenbeweglichkeit) ist für das Anion in 1%iger Lsg. bei der T. von 20° 0,496, bei 74° 0,509 (Bein, P. A. [2] **46.** 29).

Spez. Wärme der Lsgn.: $KCl + 15H_2O$ 0,761, $KCl + 50H_2O$ 0,904, $KCl + 200H_2O$ 0,970 bei 18° (J. Thomsen, P. A. **142.** 337).

Wärmetönung bei der Bildung einer Lsg. von KCl und H_2O aus den Elementen (K, Cl, aq) 101170 cal., Lösungswärme 4440 cal. (bei 18°), demnach Bildungswärme des festen KCl 105610. Neutralisationswärme von HCl und K_2O 13750 cal. (J. Thomsen), 13590 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 34; B. **7.** 1036b). Lösungswärme nach früheren Beobachtern: Rüdorff (B. **2.** 68) —3291 (bei 13°), Winkelmann (P. A. **149.** 1) —5142 (bei 0°), —3364 (bei 50°), Favre und Walson (C. r. **77.** 802), v. Rechenberg (J. pr. **127.** 143) —4425 (bei 17 bis 20°), Berthelot (C. r. **77.** 26; A. ch. [5] **4.** 104) —4190 cal. Die Wärmeabsorption beim Auflösen in H_2O nimmt mit steigender T. ab und ist bei 130° = 0 (Berthelot A. ch. [5] **4.** 34; B. **7.** 1036b). Die Abhängigkeit der Lösungswärme (1 KCl in 200 H_2O) von der T. wird durch die Gleichung: —449 + 00354 (t—15) wiedergegeben (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] **29.** 301).

Sehr beständiges Salz, das nur von starken Agentien und bei hoher T. angegriffen wird. Auf das bei Rothglut geschmolzene Salz wirkt SiO_2 kaum ein; bei Gegenwart von H_2O wird es merkbar angegriffen, ebenso von Kieselsäurehydrat (unter Bildung von H_2O-lösl. Silikaten). Kaolin (H_2O-frei und als Hydrat) zersetzt geschmolzenes KCl bei Rothglut in beträchtlicher Menge; ein Gemenge von gewöhnlichem Thon mit KCl entwickelt dabei reichlich HCl (namentlich bei Gegenwart von Wasserdampf); beim Glühen mit H_2O-freiem Thon wird viel Cl frei (Gorgeu, C. r. **102.** 1164; Ch. C. **1886.** 531). Gewöhnlicher O ist bei Rothglut ohne Wirkung (Schulze, J. pr. **129.** 407; Potilitzin, B. **12.** 695; Ch. C. **1879.** 401), dagegen wird es durch Cr_2O_3, Sb_2O_5, As_2O_5, P_2O_5, SO_3 schon beim gelinden Glühen unter Cl-Entwicklung zerlegt (von den drei letzteren Oxyden auch bei Luftabschluss), langsam von SO_2 (mit O gemischt) (Hargreaves und Robinson, B. **5.** 1068; Schulze l. c.). Wird KCl in einem Platinschiffchen zur Rothglut erhitzt und H darüber geleitet, so entweicht HCl und das Schiffchen wird durch ausgeschiedenes K zerstört. (Ein Zusatz von KOH beeinträchtigt das quantitative Resultat der Reaktion stark, 3 Thle. KCl und 1 Thl. KOH entwickeln bei Rothglut im H-Strom kein HCl mehr (Spring, B. **18.** 345). Anhaltend in Br-Dampf auf Rothglut erhitzt, tauscht es Cl gegen Br aus; 0,5890 g KCl erhöht sein Gewicht nach 1½stündigem Glühen auf 0,6084 g (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 345); nach Potilitzin werden schon bei etwa 400° 12,54% Cl durch Br verdrängt (B. **9.** 1025; Ch. C. **1876.** 577; siehe auch Thorpe und Rodgers, Ch. N. **57.** 88). KCl absorbirt in der Wärme etwa das vierfache Volumen HCl, wahrscheinlich unter Bildung eines Chlorhydrates (saures Chlorid, Hydrochlorid) (Berthelot, A. ch. [5] **23.** 99). In Lsg. wird KCl durch HBr und HJ zersetzt; werden angewendet auf: 1 Mol. KCl 1,05 HBr und 2 HBr, so ist das Verhältniss der Umsetzungsprodukte bezüglich: 0,67 KBr und 0,33 KCl, 0,96 KBr und 0,04 KCl. Ebenso für HJ: KCl + 1,05 HJ geben 0,75 KJ + 0,25 KCl; KCl + 2 HJ geben 0,98 KJ (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 509). S erzeugt in schmelzendem KCl etwas Schwefelkalium. Ueber die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf KCl bei Gegenwart von Metallsalzen siehe Vitali (Ch. C. **1889.** [2] 398).

Verwendung. Zur Fabrikation von Alaun, KNO_3, $KClO_3$, K_2CO_3 (nach dem Leblanc-Prozess), $K_2Cr_2O_7$; als Arzneimittel; unrein als Dünger.

Kaliumhypochlorit $KClO$: MG. 90.36: 100 Thle. enthalten 43.19 K. 39.14 Cl. 17.67 O. Das reine Salz ist in fester Form unbekannt. Eine Lsg. dieses Salzes entsteht beim Neutralisiren einer HClO-Lsg. mit Kalilauge: beim Einleiten von Cl in eine kalte Lsg. von K_2CO_3 (1 Thl. Salz auf 6 bis 10 Thle. H_2O) nach der Gleichung: $K_2CO_3 + Cl_2 = KClO + KCl + CO_2$. [Hierbei entsteht zuerst Kaliumbikarbonat ($KHCO_3$); erst wenn die Hälfte von K_2CO_3 zersetzt ist, beginnt CO_2 zu entweichen.] Wendet man nur angefeuchtetes K_2CO_3 an, so erhält man das Hypochlorit in festem Zustande, gemengt mit $KHCO_3$ (Mayer und Schindler. Repert. 31. 1). Ein wässeriger Auszug aus Chlorkalk gibt beim Fällen mit K_2CO_3 eine Lsg. von KClO und KCl.

Eigenschaften. Die Lsg. riecht nach der Säure (in Folge Einwirkung von CO_2 der Luft). Beim Eindampfen der Lsg. zerfällt das unterchlorigsaure Kali in $KClO_3$ und KCl: $3KClO = KClO_3 + 2KCl$. Nach Zusatz von verd. Säuren (H_2SO_4, HNO_3) wirkt sie stark bleichend, indem unterchlorige Säure frei wird. HCl macht aus der Lsg. Cl frei: $KClO + 2HCl = KCl + H_2O + Cl_2$.

Bei der Reaktion zwischen Cl und KOH nach der Gleichung: $6Cl + 3K_2O$ (gelöst) $= 3KClO$ (gelöst) $+ 3KCl$ (gelöst) werden 76200 cal. frei. Reaktionswärme für 1 Mol.: $Cl_2 + K_2O$ (gelöst) 25400 cal. Neutralisationswärme von Cl_2O (gelöst) und K_2O (gelöst) 9600 cal. Bei der Umwandlung von KClO in $KClO_3$ nach der Gleichung: $3KClO = KClO_3 + 2KCl$ werden 18000 cal. frei (Berthelot. A. ch. [5] 10. 384).

Kaliumchlorit $KClO_2$: MG. 106.32: 100 Thle. enthalten 36.72 K, 33.26 Cl. 30.02 O. Nach Millon (A. ch. [3] 7. 325) entsteht diese Verbindung beim Vermischen von Kalilauge mit chloriger Säure: beim Verdampfen der Lsg. hinterbleibt ein zerfliessliches Salz, das bei 160° oder beim Verdunsten im Vakuum in $KClO_3$ und KCl sich umwandelt. Bei Anwendung eines Ueberschusses von chloriger Säure ist die Lsg. roth gefärbt (in Folge Gehaltes an saurem Salz? Millon), beim Abdampfen entweicht die überschüssige Säure und es bleibt $KClO_2$. Vergl. hierzu „chlorige Säure". Garzarolli-Thurnlackh (A. 209. 184. 203) erhielt das Salz durch Neutralisation von Unterchlorsäurelsg. (bereitet durch Einwirkung von Oxalsäure auf $KClO_3$) mit Kalilauge und Eindampfen im Vakuum nach erfolgter Entfärbung bei einer T. von 45 bis 50°, bis Ausscheidung von $KClO_3$ erfolgt (dieses Verfahren mehrmals zu wiederholen). Zur vollständigen Entfernung von $KClO_3$ versetzt man mit Alk., verdunstet die Flüss. im Vakuum und lässt in Fraktionen kryst. Dünne Nadeln, bei längerem Stehen an der Luft zerfliessend. Mit Lsgn. von Pb- und Ag-Salzen gibt es sofort gelbe Niederschläge.

Kaliumchlorat.

$KClO_3$: MG. 122.28: 100 Thle. enthalten 31.92 K. 28.93 Cl. 39.15 O.

Geschichtliches. Scheint bereits Glauber bekannt gewesen zu sein, denn er berichtet von einem mittelst NaCl bereiteten Salpeter. Winterl erhielt es dadurch, dass er salzsauren Kalk und Braunstein

stark glühte und das Destillat in Kalilauge leitete; er sprach es als Salz der Salpetersäure an, wie auch Higgins 1786 das bei Einwirkung dephlogistisirter HCl auf Alkali erhaltene Produkt bezeichnete. Berthollet erkannte es (1786) als das Salz einer eigenthümlichen, Cl-haltigen Säure, der überoxydirten Salzsäure (Cl = oxydirte Salzsäure). Gay-Lussac (der die Chlorsäure darstellte) gab ihm der neuen Cl-Theorie entsprechend den Namen chlor(in)saures Kali (siehe Roscoe-Schorlemmer [2] **1879**. 57; Graham-Otto III. **1884**. 104).

Bildung und Darstellung. Beim Einleiten von Cl in eine konz. Lsg. von KOH oder K_2CO_3 entsteht, namentlich in der Wärme, $KClO_3$ neben KCl nach: $6KOH + 3Cl_2 = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. K_2CO_3 wird dabei zuerst in $KHCO_3$ umgewandelt (Guthrie, Sill. Am. **21**. 94). Der Mechanismus der Reaktion ist komplizirt und wird durch den Konzentrationsgrad, wie auch die T. wesentlich beeinflusst. Stets bildet sich eine erhebliche Menge Kaliumhypochlorit, das durch die gesteigerte T. (und wohl auch die oxydirende Wirkung des Cl) in $KClO_3$ und KCl zerfällt, so dass, wenn die Flüss. bis zum Sieden erh. wurde, sie nur noch $KClO_3$ und KCl enthält. Besonders verwickelt ist die Einwirkung von Cl auf K_2CO_3; auch bei höherer T. bildet sich hierbei stets freie unterchlorige Säure (siehe Graham-Otto III. **1884**. 105). Noch unerklärt ist die schon von Gay-Lussac, Otto (Ph. C. **1839**. 727) u. A. beobachtete Entwickelung von O (vielleicht Zersetzung von $KClO_3$ in KCl und O?). — KCl setzt sich mit Calciumchlorat, $CaClO_3$, $MgClO_3$ und anderen Chloraten zu $KClO_3$ und $CaCl_2$ etc. um. Auf dieser Grundlage beruhen mehrere nicht mehr gebräuchliche, dann auch die in der Technik angewandten Darstellungsweisen. 1. Einwirkung von Cl auf ein Gemenge von K_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ (Gew.-Verhältniss: 1 Mol. zu 1 Mol.): $3K_2CO_3 + 3Ca(OH)_2 + 3Cl_2 = 3CaCO_3 + 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$. Unterchlorigsaures Salz wird hierbei wegen der beträchtlichen Wärmeentwickelung wenig gebildet. Der Auszug mit siedendem H_2O scheidet kryst. $KClO_3$ ab (Graham, Phil. Mag. J. **18**. 518; A. **41**. 306). — 2. Wie bei 1., das Verhältniss zwischen K_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ wird aber zu 1 : 6 genommen. Die Reaktion verläuft dann: $K_2CO_3 + 6CaO + 6Cl_2 = CaCO_3 + Ca(ClO_3)_2 + 4CaCl_2 + 2KCl$. Statt K_2CO_3 wird gegenwärtig KCl angewandt und entweder vor dem Einleiten des Cl mit $Ca(OH)_2$ gemischt (2 Mol. KCl zu 6 Mol. $Ca[OH]_2$) oder der mit Cl ges. Ca-Lsg. zugefügt: $3Ca(OH)_2 + KCl + 3Cl_2 = KClO_3 + 3CaCl_2 + 3H_2O$ (Liebig, A. **41**. 307). Die Kalkmilch wird in Bleicylindern mit Rührwerk durch einen Wasserdampfstrom auf 50 bis 60° erwärmt und Cl eingeleitet; bei der Absorption des Cl steigt die T. bis zum Sied. und die Reaktion geht genau der Gleichung entsprechend vor sich (die mit Cl ges. Flüss. ist in Folge Gehaltes an Kaliumpermanganat oft rosenroth gefärbt). Der krystallinische Absatz (bestehend aus $KClO_3$, KCl und $CaCl_2$) wird in heissem H_2O gelöst, $KClO_3$ kryst. aus und kann durch Waschen mit kaltem H_2O leicht gereinigt werden. Die gewöhnlichste Verunreinigung ist Fe (auch etwas $CaCl_2$). Zur Entfernung derselben löst man in wenig heissem H_2O, gibt Na_2CO_3 zu und lässt nach Abfiltriren von $CaCO_3$ und $Fe_2(OH)_6$ kryst. (Lunge, D. **189**. 488; Bl. [2] **11**. 347; Calvert, Soc. **3**. 106; J. **1850**. 273; Graham-Otto III. **1884**. 106). Alter Bleichkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theil

verloren hat, enthält $Ca(ClO_3)_2$ und kann durch Verreiben mit H_2O, Erhitzen, Ausziehen mit siedendem H_2O und Zufügen von KCl auf $KClO_3$ verarbeitet werden (Liebig, Mag. Pharm. 35. 225; Vee, J. Pharm. 19. 270; Hammill, Journ. of the soc. of chem. ind. 8. 108; Ch. C. **1889.** [1] 678). Nach dem Verfahren von Muspratt (D. **252.** 224; B. **17.** 186c; Ch. C. **1884.** 512; siehe auch Wagner, Handb. d. chem. Techn. **1886.** 318) wird Cl in Magnesiamilch geleitet, die Lsg. stark eingedampft (auf 35 bis 50° Bé.), so dass beim Erkalten ein Theil $MgCl_2$ auskryst. Nach Zusatz von KCl scheiden sich Kryst. von $KClO_3$ ab. Die noch etwas $KClO_3$ (8 bis 10% vom Gesammtgehalt) enthaltende Mutterlauge liefert bei Behandlung mit HCl und Wasserdampf wieder verwendbares Cl (wobei $KClO_3$ in KCl übergeht). Die restirende Lsg., welche wesentlich nur $MgCl_2$ enthält, wird (nach Neutralisation mit $MgCO_3$) zur Trockne verdampft und durch starkes Erhitzen an der Luft daraus MgO und Cl regenerirt. Hieran schliessen sich die Darstellungsweisen von Longuet und Higgins (Ch. Soc. Ind. **6.** 248; Ch. C. **1887.** 874) und Wilson (B. **18.** 306c).

$KClO_3$ entsteht auch bei Elektrolyse von KCl-Lsg. bei erhöhter T. (bei niederer T. bildet sich KClO) (Lidoff und Tichomiroff, Ch. C. **1883.** 21). Die Gesammtausbeute an $KClO_3$ beträgt aber nur 37% des angewandten KCl. Ueberdies schwinden die Kohlenelektroden durch Oxydation schnell. Wendet man dagegen Pt-Elektroden an, so bildet sich (durch Zerlegung von $KClO_3$) $KClO_4$, KCl und O_3. Als technische Darstellungsmethode ist auch vorgeschlagen worden, KCl in Diaphragmen bei 50° der Elektrolyse zu unterwerfen (Gall und Montland).

Das gereinigte $KClO_3$ enthält noch Fe, Mn, SiO_2, häufig auch Cu und Al_2O_3; die Metalle können mit wenig K_2S abgeschieden werden, SiO_2 vollständig zu entfernen, gelingt kaum (Stas, Gmelin-Kraut II. 1. 78).

Eigenschaften. Farblose, glasglänzende Kryst. des monoklinen Systems, Habitus kurz prismatisch (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Ch. **1858.** 137; Stolba, D. **198.** 179; J. **1870.** 301; Gmelin-Kraut II. 1. 78). Geschmack kühlend, herb und salpeterähnlich. SG. 2,326 bei 3,9° (Joule und Playfair); 2,35, bezogen auf H_2O von 17,5° (Kremers, P. A. **99.** 443; J. **1857.** 67). S. 334° (Pohl, A. W. **6.** 587; J. **1851.** 59), 359° (Carnelley, Soc. **1878.** [2] 277; Tilden und Shenstone, Soc. **35.** 345; B. **16.** 2486). Erstarrungspunkt 351° (Carnelley, Soc. **29.** 489). 100 Thle. H_2O lösen nach Gay-Lussac (A. ch. **11.** 314):

bei	0	13,32	15,37	24,43	35,02	49,08	74,89	104,78°
	3,33	5,60	6,03	8,44	12,05	18,96	35,40	60,24

nach Gerardin:

bei	28	35	40	47	65°
	9,5	12,3	14,4	18,3	29,1

nach Tilden und Shenstone (Soc. **35.** 345; B. **16.** 2486):

bei	0	100	130	180°
	3,3	56,5	88,5	190 Thle. $KClO_3$

Siehe auch Mulder (Scheik. Verh. **1864.** 143); Nordenskjöld (P. A. **136.** 313).

Die (bei höheren Tn. stark ansteigende) Löslichkeitskurve ist nach Blarez (C. r. **112.** 1213; Ch. C. **1891.** [2] 137) für die Tn. 0 bis 30° durch die Gleichung: $Q_\vartheta = 3{,}2 + 0{,}109\vartheta + 0{,}0043\vartheta^2$ bestimmt (Q_ϑ = Menge Salz in 100 ccm Flüss. [Konzentration] bei der T. ϑ). Sied. der ges. Lsg. 105° (Kremers), 104,2° (beim Gehalt von 61,5% Salz) (Legrand), 103,3° (beim Gehalt von 66,6% Salz) (Griffith). SG. der Lsg. nach Kremers (P. A. **96.** 62; J. **1855.** 294) und Gerlach (Fr. **8.** 290):

Proz. $KClO_3$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SG.	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066

In verd. Säuren (HNO_3, HCl) und Ammoniumacetat schwieriger lösl. als in H_2O; gasförmiges NH_3 fällt beim Einleiten in die Lsg. das Salz aus (Giraud, Bl. **43.** 552; B. **18.** 427c); Ammoniumnitratlsg., sowie verd. Essigsäure lösen es leichter als H_2O (Pearson, Z. [2] **5.** 662; J. **1869.** 53). In 120 Thln. Alk. von 83% bei 16° (Wittstein), nach Pohl (A. W. **6.** 596; J. **1851.** 330) in 120 Thln. von 77,1 Gew.-% lösl. In absolutem Alk. unlösl., in H_2O-haltigem proportional seinem H_2O-Gehalt lösl. (über den Einfluss der T. siehe Gerardin [A. ch. [4] **5.** 148; J. **1865.** 64; Gmelin-Kraut II. **1.** 80]).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}155$, molekulare Refraktion (μ.M) = 19,0 (Doumer, C. r. **110.** 41).

Spez. Wärme nach Kopp 0,15631 (A. Suppl. III. **1.** 289) zwischen den Tn. 19 und 49°; nach Regnault (A. ch. [3] **1.** 129; P. A. **53.** 60, 243) 0,20956 zwischen 16 und 98°. Spez. Wärme pro Mol. 23,8 (Berthelot). — Bildungswärme des kryst. $KClO_3$ aus den Elementen 95860 cal. (J. Thomsen), 94600 cal. (Berthelot). Neutralisationswärme: 2KOH (gelöst) + Cl_2O_5 (gelöst) 27520 cal. Die Wärmetönung bei der Einwirkung von 3 Mol. Cl auf 6 Mol. KOH ist +97945 cal., Lösungswärme —10040 cal., Reaktionswärme bei der Zersetzung von $KClO_3$ in KCl und 3O +9770 cal., also Bildungswärme von $KClO_3$ aus KCl + 3O = —9770 cal.; wird eine Lsg. von KCl oxydirt, so ist die Bildungswärme von $KClO_3$ —15370 cal. (J. Thomsen, zum Theil J. pr. **119.** 137, 242). Zersetzungswärme bei: $KClO_3 = KCl + 3O + 11000$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **13.** 27).

$KClO_3$ zersetzt sich beim Erhitzen (von 352° an, Pohl) unter Aufschäumen und Entwickelung von O; wenn die Schmelze zähflüssig geworden ist, enthält sie KCl und Kaliumperchlorat ($KClO_4$); bei fortgesetztem starken Erhitzen zerfällt auch letzteres in KCl und O. In welcher Weise die Zersetzung verläuft, ist noch nicht ausgemacht, nach Teed (Ch. N. **53.** 56; **55.** 91; Ch. C. **1886.** 181) ist die Zersetzungsgleichung bei starkem Erhitzen: $10KClO_3 = 6KClO_4 + 4KCl + 3O_2$; bei sehr vorsichtigem Erhitzen: $22KClO_3 = 14KClO_3 + 8KCl + 5O_2$, gewöhnlich soll der Zerfall nach beiden Gleichungen vor sich gehen. Frankland und Dingwall (Ch. N. **55.** 67, 11; Ch. C. **1887.** 327; Soc. **1887.** 274; B. **20.** 280c) geben die entsprechenden Gleichungen an: $2KClO_3 = KClO_4 + 2KCl + O_2$ und $8KClO_3 = 5KClO_4 + 3KCl + 2O_2$. Vergl. ferner Bottomley (in Ch. N. **56.** 277; Ch. C. **1888.** 138), der eine allgemeine Formel für die Umsetzung aufstellte, sowie Maumené (Ch. N. **53.** 145). — Zusatz von Oxyden, namentlich von Metallsuperoxyden (MnO_2, Co_2O_3 etc.) und sauren Oxyden, befördert die O-Entwickelung bedeutend. Die sauren Oxyde, z. B.

V_2O_5, WO_3, U_3O_8, wirken schon bei niederer T. sehr energisch, schwächer Al_2O_3; Cr_2O_3 bewirkt ausserdem Entwickelung von Cl: $8KClO_3 + 2Cr_2O_3 = 4K_2CrO_4 + 4Cl_2 + 7O_2$. Die Sesquioxyde von Fe, Co, Ni, ferner CuO und MnO_2 verhalten sich wie die vorgenannten; es entwickelt sich auch etwas Cl. CaO, BaO, PbO beschleunigen die O-Entwickelung nicht; beim Zerfall des $KClO_3$ gehen sie in die Superoxyde über (umgekehrt werden auch die Superoxyde durch $KClO_3$ reduzirt, wobei $KClO_4$ entsteht). Auch manche chemisch inaktive Beimengungen (Glaspulver, Kaolin, Sand) sind förderlich (Fowler und Grant, Ch. N. **61.** 117; Ch. C. **1890.** [1] 665; siehe auch Veley, Hodkinson und Lowndes, Ch. N. **58.** 260, 309; **59.** 63; Ch. C. **1889.** [1] 125; Mac Leod, Ch. C. **1889.** [1] 689). — Die „katalytische" Wirkung ist für die Metallsuperoxyde (z. B. MnO_2) von Bellamy (Moniteur scientifique [4] **1.** 1145; B. **21.** 3c) so erklärt worden, dass $KMnO_4$ (resp. ein anderes metallsaures K-Salz) gebildet wird, nach der Gleichung: $MnO_2 + KClO_3 = KMnO_4 + Cl + O$. $KMnO_4$ soll sich dann in O und K_2MnO_4 zerlegen, das seinerseits wieder mit $KClO_3$ unter Bildung von $KMnO_4$, KCl und O reagirt. Demnach muss sich beim Glühen von $KClO_3$ mit einem Superoxyd Cl entwickeln und ein alkalischer Rückstand hinterbleiben; nach Bellamy ist beides zu beobachten (siehe auch Buchner, Ch. Z. **9.** 1590; B. **19.** 39c). Beimengungen organischer Säuren veranlassen schon in der Kälte, schneller in der Hitze Entwickelung von Cl; eine geringe Menge Feuchtigkeit ist hierzu erforderlich (Harkins, Pharm. J. a. Transact. [3] **97.** 775; Ch. C. **1889.** [1] 740); dasselbe findet beim Glühen in Berührung mit CO_2, SiO_2, P_2O_5, H_3PO_4 statt; es scheint, dass durch diese Säuren Cl_2O_5 ausgetrieben wird und in die Elemente zerfällt (Spring und Prost, Bl. [3] **1.** 340; Ch. C. 1889. **1.** 567).

$KClO_3$ verbrennt die leicht oxydirbaren Körper (S, P, Kohle, gepulverte Metalle, Zucker etc.), namentlich bei höherer T. sehr energisch, gewöhnlich unter lebhafter Entzündung und oft mit Explosion (Graham-Otto, III. **1884.** 113). Auch gelöst behält es die oxydirende Wirkung; schüttelt man die Lsg. in der Wärme mit Eisenfeile, so wird es schnell zu KCl reduzirt (Pellagri, B. 8. 1358); mit HCl entwickelt es Cl und ClO_2 (Schacherl, Ch. C. **1875.** 674); die oxydirende Wirkung der bei Einwirkung von HCl entstehenden Gase bestimmten Pendleburg und M. Killop (Ch. N. **68.** 267; Ch. C. **1894.** [1] 137); dagegen wird weder die saure, noch die alkalische Lsg. durch Zn, Natriumamalgam oder $Fe(OH)_2$ reduzirt (dies gelingt nur bei Zusatz von saurem Natriumsulfit $NaHSO_3$) (Tommasi, B. **12.** 1701; Ch. C. **1879.** 643). Br treibt Cl aus, namentlich im zugeschmolzenen Rohr (nach Baumhauer [B. 6. [1] 598] wird unter gewöhnlichen Verhältnissen $KClO_3$ von Br nicht zersetzt, auch nicht nach Zusatz von HNO_3).

Bei Einwirkung von J auf $KClO_3$ in Lsg. verläuft nach Potilitzin (J. d. russ. phys.-chem. Ges. **1887.** [1] 358; Ber. **1887.** 772c) die Hauptreaktion nach: $5KClO_3 + 6J + 3H_2O = 5KJ + 5HClO_3 + HJO_3$. Ausserdem gehen Nebenreaktionen, namentlich: $KJ + HJO_3 = HJ + KJO_3$ und $HJ + HClO_3 = HCl + HJO_3$ vor sich. Direkte Substitution von Cl im $KClO_3$ durch J gelingt nach Thorpe und Perry (Soc. **61.** 925; Ch. N. **66.** 277), wenn man das trockene Salz vorsichtig mit J erwärmt; man kann fast die gesammte Menge des Chlorats

in Jodat überführen. Bei stärkerem Erhitzen verläuft die Einwirkung nach: $3KClO_3 + J_2 = KClO_4 + KCl + KJO_3 + JCl + O_2$.

Die Elektrolyse einer sehr verd. Lsg. von $KClO_3$ (mit einem Tropfen H_2SO_4) durch 8 Bunsenelemente ergibt an der Anode (Zn) eine KCl-Lsg.; an der Kathode (Pt) wird O entwickelt. Die Reduktion wird durch Zn bewirkt: $KClO_3 + 3Zn = KCl + 3ZnO$ (vergl. oben Tommasi) und $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$. Ueber die Zersetzung durch ein Cu-Zn-Paar siehe Eccles (Ch. N. 33. 156; Ch. C. **1876**. 466; Thorpe, B. 6. 270); nach Gladstone und Tribe (B. **11**. 719a) finden folgende Reaktionen statt: $3Zn + 6KClO_3 + Cu = 3Zn(ClO_3)_2 + K_6 + Cu$ und $6K + 3H_2O + KClO_3 = 6KOH + HCl$.

Verwendung. Zur Herstellung von Buntfeuern (Graham-Otto, III. **1884**. 114), Zündungen, in der Farbenindustrie und Medizin; zur Darstellung von O und als kräftiges Oxydationsmittel.

Kaliumperchlorat.

$KClO_4$; MG. 138,24; 100 Thle. enthalten 28,23 K, 25,585 Cl, 46,185 O.

Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von $HClO_4$ mit KOH, K_2CO_3, KNO_3, Kaliumacetat oder KCl. Man verdampft zur Trockne, extrahirt das überschüssige KOH (oder K-Salz) mit Alk. und kryst. $KClO_4$ aus kochendem H_2O um. Man erh. $KClO_3$ gelinde, bis die anfangs dünnflüss. Masse aufhört, O zu entwickeln, breiartig wird und, mit konz. HCl versetzt, sich nur noch schwach gelb färbt (über den Gang der Zersetzung siehe $KClO_3$) (Liebig, Mag. Pharm. **34**. 128; Marignac, Bibl. univ. Juni 1843; Berzelius, J. B. **24**. 192; Gmelin-Kraut II. **1**. 180). Das abgeschiedene $KClO_4$ wird entweder durch Waschen mit kaltem H_2O von KCl befreit, oder, indem man es mit H_2O zum Sieden erh.; beim Abkühlen kryst. dann nur $KClO_4$ aus. Beim Zersetzen von $KClO_4$ mit starker H_2SO_4 oder HNO_3 in mässiger Wärme entsteht ebenfalls $KClO_4$ (Stadion; Penny; Mitscherlich, P. A. **25**. 298; Gmelin-Kraut II. **1**. 80).

Eigenschaften. Wasserhelle, säulenförmige Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit dem entsprechenden NH_4-Salz (Mitscherlich, P. A. **25**. 300; Groth, P. A. **133**. 193; von Lang, A. W. **61**. [2] 191). Geschmack schwach salzig-kühlend (Stadion), neutral. SG. 2,54, bezogen auf H_2O von 12° (Kopp, A. **125**. 371; J. **1863**. 5). S. 610° (Carnelley und Williams, Soc. **37**. 125). Löst sich in 57,9 Thln. H_2O bei 21,3° (Louguinine), in 65 Thln. bei 15° (Serullas), in 88 Thln. bei 10° und in 5½ Thln. bei 100° (Hutstein, J. **1851**. 331); nach Muir lösen es 142,9 Thle. H_2O bei 0°, 15,5 bei 50°, 5,04 bei 100°. In Kalilauge ist es sehr wlösl. (Groth, P. A. **133**. 227), sehr schwer in Ammoniumacetat-, Ammoniumchloridlsg., auch in Essigsäure, leichter als in H_2O in NH_3-Lsg. und HCl, sowie in Ammoniumnitratlsg.; das Lösungsvermögen verd. HNO_3 ist etwa gleich dem des H_2O (Pearson, Z. [2] 5. 662; J. **1869**. 53). In absolutem Alk. kaum lösl., auch noch nicht in solchem vom SG. 0,835

(Roscoe; Schlösing, C. r. **73**. 1269). Spez. Wärme 0,190 zwischen den Tn. 14 und 45° (Kopp, A. Suppl. III. **1**. 289). Bildungswärme aus den Elementen 112500 cal., Neutralisationswärme von $HClO_4$ und KOH 14250 cal. Wärmetönung beim Zerfall von $KClO_3$ in KCl und $KClO_4$ 63000 cal. Lösungswärme —12130 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **10**. 389; **27**. 219, 225).

Bei ungefähr 400° wird $KClO_4$ in KCl und O zerlegt; nach Teed (Ch. N. **53**. 52; Ch. C. **1886**. 181) wird zuerst $KClO_3$ gebildet (das aber sehr bald wieder verschwindet); Zusatz von MnO_2 verhindert die Entstehung von $KClO_3$. HCl greift das Salz nicht an, H_2SO_4 macht bei 140° Ueberchlorsäurehydrat frei. Kräftiges Oxydationsmittel, aber allgemein von weniger intensiver Wirkung als $KClO_3$. Zn reduzirt die Lsg. von $KClO_4$ bei Gegenwart von $NaHSO_4$ (vergl. $KClO_3$) schon bei mittlerer T. (dabei entsteht zunächst Natriumhydrosulfit $NaHSO_2$, welches durch O in $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$ übergeführt wird) (Tommasi, B. **12**. 1701). Die angesäuerte Lsg. wird durch den elektrischen Strom (Bunsenelement und Cu-Zn-Paar) nicht zerlegt, dagegen die neutrale, wobei sich an beiden Elektroden Gas entwickelt, an der Anode tritt ausserdem freie Ueberchlorsäure, an der Kathode KOH auf (Eccles, Ch. N. **33**. 156; Ch. C. **1876**. 466; Tommasi, Bl. **45**. 144; Ch. C. **1886**. 209).

Benutzung. Ersatzmittel für $KClO_3$, da es stärker oxydirend wirkt, ohne so gefährlich zu sein.

Kalium und Brom.

K bildet mit Br Kaliumbromid KBr; sehr unvollständig bekannt ist das Tribromid KBr_3.

Kaliumbromid.

Bromkalium.

KBr; MG. 118,79; 100 Thle. enthalten 32,86 K, 67,14 Br.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung von Br mit K; die Reaktion geht explosionsartig und unter Feuererscheinung vor sich (Balard; Merz und Weith, B. **5**. 646; **6**. 1518); HBr wird durch K unter Bildung von KBr zersetzt (Balard). Durch Neutralisation von HBr mit KOH. Man sättigt wässerige HBr-Lsg. mit reinem KOH oder K_2CO_3 und dampft ein (Balard). KBr entsteht leicht durch doppelte Umsetzung von Metallbromiden mit K-Salzen. In der Technik wird es namentlich durch Zerlegung von Eisenbromürbromid (erhalten durch Behandeln von Eisenfeile mit Br unter H_2O) mit K_2CO_3 gewonnen (Einzelheiten der Ausführung siehe bei der entsprechenden Darstellungsweise von KJ; ferner Henry [J. Pharm. **15**. 54]; Graham-Otto III. **1884**. 95). In ähnlicher Weise stellt man es aus $BaBr_2$ dar (zweckmässigste Bereitung desselben siehe bei $BaBr_2$ und der entsprechenden Darstellungsweise von KJ) durch Zerlegen mit K_2SO_4

oder K_2CO_3, Filtriren von $BaSO_4$ oder $BaCO_3$ und Eindampfen; auch $CaBr_2$ kann man verwenden (nach Klein [A. **128**. 239; J. **1863**. 155] aus Br, P und Kalkmilch zu bereiten) (siehe auch Faust, A. P. [2] **131**. 216; J. **1866**. 175). Beim Auflösen von Br in KOH entsteht ein Gemenge von KBr und $KBrO_3$: $6KBr + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$. Man gibt so lange Br zu Kalilauge, bis bleibende Färbung eintritt, dampft zur Trockne und reduzirt $KBrO_3$ durch schwaches Glühen mit Kohlenpulver ($2KBrO_3 + 3C = 3CO_2 + 2KBr$) oder durch stärkeres Erhitzen und nachfolgendes Neutralisiren mit HBr (Falières, Pharm. J. Transact. [3] **19**. 541; A. P. [3] **1**. 68), oder mässiges Erhitzen, Lösen und Wiedererhitzen mit Bromammonium (am besten im Pt-Tiegel) (Stas, Atomg. u. Prop. 334). Auch in der Lsg. lässt sich $KBrO_3$ durch Einleiten von H_2S reduziren; man filtr. dann vom ausgeschiedenen S ab, neutralisirt je nach der Reaktion mit KOH oder HBr und dampft ein (Löwig; genauere Angaben siehe ebenfalls bei KJ, ferner Gmelin-Kraut, II. **1**. 69).

Von Verunreinigungen kommen im gewöhnlichen KBr namentlich vor: 1. KJ, kann durch die Chloroformreaktion nachgewiesen werden (Schütteln mit rauchender HNO_3 und Chloroform, violettrothe Färbung weist auf J-Gehalt hin). Ueber Anwendbarkeit dieser Probe siehe Hesse (N. Jahrb. Pharm. **40**. 75; Ch. C. **1873**. 696). Hager (Ch. C. **1872**. 617; **1874**. 25) behandelt mit 10% Ammoniakwasser und fügt einen Tropfen $AgNO_3$-Lsg. zu, bleibende Trübung zeigt J an. Fe_2Cl_6, $CuSO_4$ machen J frei, das mit Chloroform extrahirt wird (Lehmann, A. P. [3] **2**. 26). Siehe ferner Lambert (Fr. **8**. 455; J. **1869**. 856), Lindner (Z. **1869**. 442; J. **1869**. 217), Reinige (Fr. **9**. 39; J. **1870**. 941). 2. KCl kann nachgewiesen werden, indem man das Salz mit Kaliumchromat und H_2SO_4 dest., man erhält dann ein chromhaltiges Destillat. Der Niederschlag von Cl-haltiger KBr-Lsg. mit $AgNO_3$ gibt bei Behandlung mit Ammoniumkarbonatlsg. AgCl an dasselbe ab, so dass beim Filtriren des Niederschlages eine bald milchig-trüb werdende oder opalisirende Flüss. durchläuft und HNO_3 das Filtr. trübt (Hager, Ph. C. **21**. 85; Ch. C. **1880**. 251). $KBrO_3$ scheidet beim Vermischen mit HCl Br ab. Ueber Nachweis von K_2CO_3 und KOH siehe Falières (J. Ph. **37**. 210; Ch. C. **1872**. 419, 425).

Cl und J lassen sich durch Auflösen in Bromwasser und Abdampfen entfernen (Stas l. c.).

Eigenschaften. Stark glänzende, häufig zu Säulen verlängerte oder zu Tafeln verkürzte, tesserale Würfel (Balard), selten Octaëder (Marx, Schw. **49**. 103, 249). Die Kryst. zeigen Zirkularpolarisation (Marbach, J. **1855**. 145; Topsoë und Christiansen, A. ch. [5] **1**. 5). SG. 2,681 (Topsoë und Christiansen), 2,415 (Karsten), 2,672 (Joule und Playfair), 2,69, bezogen auf H_2O von 3,9° (Schröder, P. A. **106**. 226; J. **1859**. 12); bei 0° 2,415, beim S. 2,199 (Quincke, P. A. **138**. 141). Geschmack stechend-salzig (Balard). Verknistert in der Hitze, schmilzt ohne Zersetzung bei 703° (Carnelley, Soc. **29**. 489) (699°, Soc. **33**. 281), 715° (V. Meyer und Riddle, B. **26**. 2443), ohne Aussehen und chemische Eigenschaften zu ändern (Stas). Erstarrungspunkt ca. 685° (Carnelley, Soc. **29**. 489). Verdampft in höherer T. (Berthelot, A. ch. [5] **23**. 98).

Löslichkeit in H_2O:

Nach Kremers (P. A. **97**. 15) löst sich 1 Thl. KBr bei:

0°	in 1,87 Thln. H_2O		60°	in 1,18 Thln. H_2O	
20°	„ 1,55 „ „		80°	„ 1,07 „ „	
40°	„ 1,34 „ „		100°	„ 0,98 „ „	

Die Löslichkeitskurve besteht aus zwei Geraden mit den Gleichungen: $S = 34,5 + 0,2420t$ zwischen 0 und 40° und $S = 41,5 + 0,1378t$ zwischen 30 und 120°.

Gleiche Resultate erhielt Étard (Ch. N. **1884**. 581).

Nach de Coppet (A. ch. [5] **30**. 416; Ch. C. **1884**. 392):

T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
—13,4°	46,17	37,9°	74,46
—6,2	49,57	43,15	77,00
0,0	53,42	50,5	80,50
5,2	56,63	60,15	85,35
12,65	61,03	71,45	90,69
18,3	64,11	80,0	93,46
20,65	68,31	97,9	102,9
30,0	70,35	110,0	110,3

Daraus berechnet sich die Löslichkeitsgleichung: $S = 54,43 + 0,5128t$.

Sied. der ges. Lsg. 112° (Kremers l. c.; J. **1856**. 274). SG. der Lsg. bei 19,5°:

für den Prozentgeh.	5	10	15	20	25	30	35	40	45
	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

(Kremers, P. A. **25**. 119; **96**. 63; J. **1855**. 295; Gerlach, Fr. **8**. 285). Ueber Aenderungen des Volums der Lsgn. siehe Kremers (P. A. **105**. 360; J. **1858**. 41). In Alk. ist KBr wlösl. (Balard).

Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. für 1 g KBr in 100 g H_2O 0,292° (Rüdorff, P. A. **116**. 55; J. **1862**. 20), 0,295° (Raoult, C. r. **98**. 510), also die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (M.t) 35,1.

Spez. Wärme zwischen 16 und 98° 0,11322 (Regnault, A. ch. [3] **1**. 29; P. A. **51**. 44, 213). Spez. Wärme der Lsgn. in H_2O, enthaltend:

a) 1 Aeq. KBr auf 400 Aeq. H_2O 0,962 bei 18° (J. Thomsen, P. A. **142**. 387),

b) 2 Aeq. KBr auf:

50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
0,7691	0,8643	0,9250	zwischen 20 und 51°
und die zugehörigen Molekularwärmen:			
875	1762	3550	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] **55**. 113; Ch. C. **1876**. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 95310 cal. (J. Thomsen), Neutralisationswärme von HBr (gelöst) und $^1/_2 K_2O$ (gelöst) 13500 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 501); bei der Reaktion:

HBr (fest) + KOH (fest) = KBr (fest) + H_2O (fest) 41700 cal. (Berthelot, ebenda, S. 104). Lösungswärme bei 18° —5080 (J. Thomsen), —5450 bei 10,6° (Berthelot l. c.). Die Lösungswärme (1 KBr in 200 H_2O) variirt mit der T. nach der Gleichung: —5240 + 38x cal. (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] 29. 301).

Zersetzungen. Wird durch Säuren leichter angegriffen als KCl. H_2SO_4 entwickelt aus reinem KBr Dämpfe von HBr mit wenig Br (Falières), aus unreinem bilden sich SO_2, Br und Spuren von HBr (Diesel, A. P. [2] 49. 272). Ueber Einwirkung von H_2SO_4 bei Gegenwart von Metallsalzen siehe Viteli (l'Orosi 12. 225; Ch. C. 1889. [2] 398). HCl und HJ zersetzen in Lsg. befindliches KBr zum Theil; wirken auf 1 Mol. KBr 1,03 oder 7 Mol. HCl ein, so ist das Mengenverhältniss der Produkte bezüglich: 0,86 KBr und 1,14 KCl, 0,84 KBr und 0,16 KCl. Bei Einwirkung von HJ: KBr + 1,03 HJ geben 0,60 KJ und 0,40 KBr, KBr + 2 HJ geben 0,98 KJ (Berthelot, A. ch. [5] 4. 34). Wässerige, unterchlorige Säure erzeugt unter Entwickelung von Cl und Br $KBrO_3$ und KCl (Balard). Beim Schmelzen in trockener und feuchter Luft verhält es sich wie KCl; SiO_2 und Thon zersetzen es in der Glühhitze etwas leichter als KCl. Mit gewöhnlichem (H_2O-haltigem) Thon entsteht HBr, mit H_2O-freiem erhält man Br (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 351). O wirkt auch in der Glühhitze nicht oder kaum merklich (Potilitzin) darauf ein, bei Gegenwart von Säureanhydriden (P_2O_5, SO_3 etc.) aber wird Br abgeschieden (H. Schulze, J. pr. 129. 407). Cl wirkt auf KBr schon bei gewöhnlicher T., aber sehr langsam ein, wesentlich leichter, wenn Feuchtigkeit zugegen; überschüssiges Cl hatte nach 40 Stunden 8,60%, nach 48 Stunden 9,58%, nach 34 Tagen 10,42%, eine äquivalente Menge Cl nach 144 Stunden 8,07% Br ausgetrieben (Potilitzin, B. 12. 695, 697; siehe auch Thorpe und Rodger, Ch. N. 57. 88). Trockene HCl macht in der Kälte 1,3%, in der Rothglut 6 bis 9% Br frei. Trockenes KBr absorbirt etwa das zweifache Volum HBr, vielleicht unter Bildung eines Bromhydrats (sauren Bromids, Hydrobromids); beim Erhitzen mit Hg wird aus letzterem eine entsprechende Menge H frei (Berthelot, A. ch. [5] 23. 98). Beim Schmelzen mit $KClO_3$ geht es in $KBrO_3$ über (Henry).

Kaliumtribromid, Mehrfach-Bromkalium (KBr_3). Eine konz. KBr-Lsg. (1 Thl. KBr in 1 Thl. H_2O) nimmt (unter bedeutender Wärmeentwickelung) zweimal so viel Br auf, als sie enthält, und wird zu einer schwarzbraunen, dicken Flüss., die sich mit H_2O ohne Br-Abscheidung mischt, aber es an der Luft oder beim Erhitzen verliert (Löwig, Gmelin-Kraut II. 1. 70). Verd. KBr-Lsgn. nehmen entsprechend dem Verdünnungsgrade weniger Br auf (Balard; Löwig). Berthelot (A. ch. [5] 29. 248) erhielt die Verbindung durch Leiten von Br über KBr, ferner bei Einwirkung von Br auf KCl, besonders in der Kälte. Die Reaktion wird durch die leichte Dissociirbarkeit von KBr_3 und des als Nebenprodukt entstehenden BrCl bald begrenzt. Wärmetönung bei der Bildung aus KBr + Br_2 (Gas) = KBr_3 (gelöst) + 10900 cal., aus KCl + $2Br_2$ = KBr_3 + BrCl ebenfalls + 10900 cal., für KBr (fest) + 11500 cal. (Berthelot l. c.).

Kaliumhypobromit KBrO; MG. 134,75; 100 Thle. enthalten 28,97 K, 59,18 Br, 11,85 O. Die bei Einwirkung von Br auf einen Ueberschuss von KOH oder K_2CO_3 erhaltene Flüss. enthält (im zweiten Falle neben $KHCO_3$) KBrO; sie ist gelb, riecht dem Chlorkalk ähnlich, wirkt stark bleichend (entfärbt Lackmus und Indigo), wird durch Säuren (auch CO_2) unter Br-Ausscheidung, durch NH_3 unter N-Entwickelung zerlegt; mit überschüssigem Br gibt sie $KBrO_3$ (Balard, J. pr. **4.** 165; Löwig, Gmelin-Kraut I. **2.** 326). Die bei der Reaktion: $3Br_2 + 3K_2O$ (gelöst) $= 3KBrO$ (gelöst) $+ 3KBr$ (gelöst) entwickelte Wärme beträgt 57600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **13.** 28); bei der Wirkung von KOH-Lsg. auf Br-Wasser werden (auf 1 Mol. Br berechnet) 8940 cal. frei (Thomsen).

Kaliumbromat.

$KBrO_3$; MG. 166,67; 100 Thle. enthalten 23,42 K, 47,855 Br, 28,725 O.

Bildung und Darstellung. $KBrO_3$ bildet sich als Nebenprodukt bei der Bereitung von KBr (s. dieses). Zur Darstellung sättigt man eine konz. Lsg. von KOH mit Br, der grösste Theil des schwerlösl. $KBrO_3$ scheidet sich dann alsbald aus. Durch Abdampfen oder Behandeln mit Alk. gewinnt man das übrige (Balard). Man leitet Cl in eine warme Lsg. von 1 Mol. KBr und ca. 6 Mol. KOH: $KBr + 6KOH + 3Cl_2 = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$. Das hierbei entstehende Br oder BrCl wird durch Kochen entfernt. Aus der Lsg. wird $KBrO_3$ wie bei voriger Methode abgeschieden. Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren, bis die kochende Lsg. neutrales Ag_2SO_4 weder trübt noch färbt (Stas, Prop. u. Atomg. 158). $KBrO_3$ kann auch erhalten werden, wenn man $KClO_3$ bei möglichst niedriger T. schmilzt, KBr in kleinen Portionen einträgt und vorsichtig erh., bis die Masse teigig geworden ist. Das gebildete $KBrO_3$ kryst. aus heissem H_2O (Kämmerer) (misslingt leicht durch plötzliche Zersetzung von $KBrO_3$).

Eigenschaften. Kryst. hexagonal (rhomboëdrisch), hemimorph ausgebildet (Marignac, A. Min. [5] **12.** 60; J. **1857.** 126; siehe ferner Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. **1855.** 143; Marbach, P. A. **94.** 412; J. **1855.** 144). Kryst. aus der heissen Lsg. in Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in Blättern (Balard), bei sehr langsamem Abkühlen der warmen Lsg. in vier- oder sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern (Löwig). SG. 3,271 bezogen auf H_2O von 17,5° (Kremers, P. A. **99.** 443; J. **1857.** 67), 3,218 (Topsoë), 3,323 bei 19° (Clarke und Storer, Am. Journ. of sc. a. arts [3] **14.** 281; Ch. C. **1877.** 785). Löslichkeit in 100 Thln. H_2O: bei 15° 6,58 (Rammelsberg, P. A. **52.** 79; Berzelius, J. B. **22.** 69), bei 17,1° 5,83 Thle. (Pohl, A. W. **6.** 595; J. **1851.** 330), bei

0	20	40	60	80	100°	
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75	Thle. $KBrO_3$.

Sied. der ges. Lsg. 140° (Kremers, P. A. **97.** 5; J. **1856.** 274). SG. der Lsgn. vom:

Prozentgeh.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SG.	1,009	1,016	1,024	1,031	1,039	1,046	1,054	1,062	1,070	1,079

(Kremers, P. A. 96. 2; J. 1855. 295; Gerlach, Fr. 8. 290). In Alk. sehr wlösl. (Rammelsberg l. c.). Optische Refraktion von $KBrO_3$ (in verd. Lsg.): $\mu = 0,150$. Mol.-Refraktion (μ.M) 25,1 (Doumer, C. r. 110. 41).

Wärmetönung bei der Bildung des kryst. $KBrO_3$ aus den Elementen +84060 cal. (J. Thomsen), +87600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 27); Neutralisationswärme von KOH (gelöst) + $HBrO_3$ (gelöst) 13780 cal. Wärmetönung bei Oxydation von KBr zu $KBrO_3$ —11250 cal. (J. Thomsen), 11100 cal. (Berthelot), mit umgekehrtem Vorzeichen Zersetzungswärme von $KBrO_3$. Lösungswärme —9760 (J. Thomsen).

Beim Glühen zerfällt $KBrO_3$ in KBr und O, bei langsamem Erhitzen wird zuletzt auch Br frei (Balard; Stas; Rammelsberg, Gmelin-Kraut II. 1. 71). Die Zersetzung wird oft durch heftiges Verknistern eingeleitet (vielleicht Zerfall in überbromsaures und bromigsaures Kali) Fritzsche, J. pr. 24. 285; Berzelius, J. B. 22. 134). Chlorwasser macht Br frei (Rammelsberg), namentlich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr (Potilitzin, Ch. C. 1887. 1219; siehe auch die entsprechende Zersetzung bei $NaBrO_3$, daselbst auch die Wirkung von J). Die Lsg. zeigt das Verhalten der bromsauren Salze. Mit H_2S entsteht ausser S und HBr auch H_2SO_4; Vitriolöl bewirkt unter heftigem Knistern (vielleicht von der anfänglichen Bildung eines der Unterchlorsäure entsprechenden Gases herrührend) Zerfall in Br, O und K_2SO_4 (Löwig). Beim Erhitzen mit HNO_3 zerfällt es in Br, O und KNO_3 (Penny, J. pr. 23. 298). Siehe weitere Zersetzungen in Gmelin-Kraut (II. 1. 71). Durch Elektrolyse wird $KBrO_3$ vollständig zu KBr reduzirt (Pellagri, B. 8. 1358).

Kaliumperbromat $KBrO_4$. Wird nach Kämmerer (J. pr. 90. 190; J. 1863. 154) und Muir (Soc. [2] 12. 324; B. 7. 259) aus der wässerigen Säure durch KOH oder ein K-Salz kryst. gefällt; leichter als $KClO_4$ in H_2O lösl.; nach Muir isomorph mit $KClO_4$ oder KJO_4. Wurde später nicht wieder erhalten.

Kalium und Jod.

K bildet mit J Kaliumjodid KJ, Trijodid KJ_3 und Kaliumjodchlorid $KJCl_4$.

Kaliumjodid.

Jodkalium.

KJ; MG. 165,57; 100 Thle. enthalten 23,57 K, 76,43 J.

Bildung und Darstellung. K verbindet sich mit festem J schon in der Kälte bei geringem Druck, ebenso mit J-Dampf unter violetter Lichtentwickelung; beim Erhitzen von J mit K tritt Explosion ein (Sementini, Schw. 41. 164; Gmelin, Merz und Weith, B. 6. 1518). J-Dampf treibt aus glühendem Kali O aus. — Die zahlreichen Darstellungsmethoden von KJ gründen sich auf drei allgemeine Bildungsweisen: 1. Neutralisation von HJ mit K_2CO_3 oder $KHCO_3$; 2. die

leichte Zersetzbarkeit von Sulfiden der Alkalien und alkalischen Erden durch J und die doppelte Umsetzung zwischen vielen Metalljodiden und KOH-Salzen (Karbonat, Sulfat) oder Kalihydrat; 3. die Bildung von KJ beim Lösen von J in Kalilauge: $6KOH + 3J_2 = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$. Das gleichzeitig entstandene KJO_3 kann verhältnissmässig leicht zu KJ reduzirt werden.

1. Die Neutralisation von HJ mit K_2CO_3 und $KHCO_3$ empfiehlt sich zur Darstellung von KJ im Laboratorium. Das anzuwendende K_2CO_3 muss durchaus frei von KCl sein, welcher Anforderung das aus Weinstein dargestellte allein entspricht; $KHCO_3$ dagegen kann aus gewöhnlichem gereinigtem K_2CO_3 genügend rein erhalten werden. (HJ wird am besten in der Weise bereitet, dass man H_2S in H_2O leitet, welches fein gepulvertes J suspendirt oder Jodjodkalium [KJ_3] gelöst enthält, oder nach dem Verfahren von Pettenkofer [A. **138**. 57; J. **1866**. 138] durch Kochen von J, P und H_2O.) Man wendet bei der Neutralisation vortheilhaft einen Ueberschuss an HJ an. Die Salzlsg. wird bei mässig hoher T. verdampft, bis KJ in Kryst. sich ausscheidet. Barbet Lartigne empfiehlt, J in die Lsg. von K_2CO_3 (oder $KHCO_3$) zu schütten, gelinde zu erwärmen und H_2S einzuleiten. Während der Reaktion entweicht CO_2. Man filtr. am Ende von S ab, verdampft und lässt kryst. (s. Graham-Otto III. **1884**. 94; ferner Strating, Répert. **15**. 288; Béchamp, A. P. [2] **97**. 49; Heusler [2] **93**. 149).

2. Von den zahlreichen, auf doppelter Umsetzung beruhenden Darstellungsweisen finden die folgenden in der Technik Verwendung: a) Man stellt durch heftiges Glühen von Schwerspath mit C, Kolophonium u. dergl. ein C-haltiges Baryumsulfid dar und trägt davon so viel in H_2O, welches J suspendirt enthält, ein, bis die durch Auflösen von J in BaJ_2 braun gefärbte Lsg. farblos geworden ist: $BaS + J_2 = BaJ_2 + S$. Darauf versetzt man die Flüss. mit gepulvertem K_2SO_4, kocht kurze Zeit, filtr. und wäscht den Niederschlag von $BaSO_4$ sorgfältig aus: $BaJ_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 + 2KJ$. Die KJ-Lauge gibt beim Eindampfen Kryst. (Graham-Otto III. [**1884**] 98; Gmelin-Kraut II. **1**. 57; Liebig, N. Tr. **18**. [2] 259; Wittstock, P. A. **55**. 428). Vortheile der Methode: Die Anwendung des leicht rein zu beschaffenden K_2SO_4, die vollständige Wiedergewinnung des Ba (aus $BaSO_4$ wird durch Reduktion BaS regenerirt); die Laugen sind sehr rein und liefern porzellanartige Kryst. Nachtheile: Die nicht zu vermeidende H_2S-Entwickelung bei der Verarbeitung des BaS und die bedeutende Schwierigkeit, den $BaSO_4$-Niederschlag genügend auszuwaschen. Die metallischen Beimengungen des BaS gehen leicht in die Kryst. von KJ über und färben sie bläulich (Schering, Ph. C. **20**. 88; Ch. C. **79**. 250). Die Darstellung von KJ aus Schwefelkalium (Vermischen einer Lsg. von J in Alk. mit wässeriger K_2S-Lsg.) ergibt ein S-haltiges und auch anderweit verunreinigtes Präparat (Taddei, J. Ph. **10**. 279; Berzelius, J. B. **5**. 95; Fau, J. Ph. **11**. 403; Duflos, Berl. Jahrb. [2] **28**. 211; Brandes und Schrader, Br. Arch. **16**. 103; Gmelin-Kraut II. **1**. 57). — b) Nach dem von Baup (J. Ph. **9**. 37, 122; Répert. **13**. 237; **14**. 409) vorgeschlagenen Verfahren stellt man durch Vereinigung von J mit Fe unter H_2O Eisenjodür und gegenwärtig daraus durch Eintragen von weiteren $1^1/_2$ Thln. J (nach Fredecking) Eisenjodidjodür Fe_3J_8 dar. Die filtr. grünliche Lsg. von Jodür, resp. die braune

von Jodürjodid wird mit einer Lsg. von K_2CO_3 gefällt; im ersten Falle besteht der Niederschlag aus dem schwierig auszuwaschenden kohlensauren Eisenoxydul, im zweiten aus körnigem Eisenoxyduloxydhydrat ($Fe_3O_4 + 4H_2O$), das sich schnell absetzt und wenig Lauge zurückhält. Verunreinigungen des so bereiteten KJ werden durch S-Gehalt der Lauge herbeigeführt (Schering l. c.). Abänderungen des Verfahrens: Liebig vermischt das Eisenjodür mit einer Lsg. von J in Kalilauge; die hierbei entstehende Jodsäure verwandelt das Eisenjodür in Jodürjodid. Darauf wird wieder mit K_2CO_3 gefällt; der Niederschlag wandelt sich bei längerem Stehen in Oxyduloxydhydrat um (A. **100**. 339; J. **1856**. 318; A. **121**. 225; Dietz, N. J. Ph. **18**. 205; J. **1862**. 71; Graham-Otto III. **1884**. 96). Hesse zerlegt das Eisenjodür mit Kalkmilch und das hierbei entstandene CaJ_2 mit K_2CO_3 oder K_2SO_4 (Ch. C. **1862**. 174; J. **1862**. 171). Analoge Verfahren unter Anwendung anderer Metalle als J-Ueberträger sind von Serullas (J. Ph. **14**. 19, 55) (Jodantimon durch Kochen mit H_2O in Antimonoxyjodid übergeführt und dieses mit K_2CO_3 zerlegt), Le Royer und Dumas (dieselbe Umsetzung mit ZnJ_2) angegeben worden (s. auch Hermann und Wendt, Répert. **44**. 117, 122). Serullas stellte auch durch Behandeln von Antimonkalium (durch Schmelzen von geröstetem Brechweinstein erhalten) mit alkoholischer J-Lsg. KJ dar (A. ch. **20**. 163; s. auch Gmelin-Kraut II. **1**. 57). Nach einer auch technisch verwerthbaren Methode von Langbein (B. **7**. 765) wird Kupferjodür Cu_2J_2 (aus der Mutterlauge des Chilisalpeters zu gewinnen) unter H_2O (das mit H_2SO_4 angesäuert) durch H_2S in Cu_2S und HJ zerlegt, die Lsg. durch Kaliumtrijodid von H_2S befreit und die geklärte Flüss. mit K_2CO_3 oder $KHCO_3$ neutralisirt. Aehnliche, nur zur Darstellung im Kleinen geeignete Verfahren sind die von Liebig (A. **121**. 222; J. **1862**. 69), Wagner (W. J. **1862**. 260) und Pettenkofer (A. **121**. 225; J. **1862**. 70); sie beruhen auf der gegenseitigen Umsetzung von BaJ_2 und CaJ_2 mit K_2CO_3 oder K_2SO_4. Die Jodide von Ba und Ca werden durch Neutralisation von HJ (nach Pettenkofer dargestellt, s. o.) mit den entsprechenden Karbonaten oder Hydroxyden oder aus schwefligsaurem Baryt, Jod und Aetzbaryt (Wagner) erhalten. Wird K_2SO_4 zur Fällung benutzt, so ist es nur unter Anwendung von Alk. möglich, ein sulfatfreies Präparat zu erhalten.

3. Die Lsg. von J in Kalilauge gibt beim Abdampfen ein Gemenge von KJ mit KJO_3. Die Reduktion des letzteren Salzes wird nach folgenden drei Methoden ausgeführt, von denen die zweite Verwendung in der Technik findet: a) Durch blosses Erhitzen, bis kein O mehr entweicht (Le Royer und Dumas; Schindler, Mag. Pharm. 100; 25. 55; Berzelius, J. **10**. 134; Reimann, Mag. Pharm. **23**. 89). Die Zersetzung ist erst nach langdauerndem Glühen vollständig; allzu starkes Erhitzen wirkt schädlich, indem J entweicht und dann der Rückstand alkalisch reagirt; bei höherer T. kann auch Verlust durch Verdampfen von KJ eintreten. — b) Man glüht das Gemenge der beiden Salze mit Kohlenpulver (ein Zehntel bis ein Achtel vom Gewicht des Salzes): $2KJO_3 + 3C = 2KJ + 3CO_2$. Die übrig bleibende Salzmasse wird in H_2O gelöst, die Lsg. filtr., wenn nöthig mit HJ neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Anwendung der Kalilauge ist unbequem (namentlich, insofern sie erst bereitet werden muss), der Ver-

brauch an Brennmaterial für den Schmelzprozess bedeutend, so dass diese Methode wenig lohnt (Schering l. c.). — c) Man leitet H_2S in die Lsg., bis bleibender Geruch auftritt, filtr. von S ab und neutralisirt mit HJ oder KOH (Turner, Edinb. med. J. **84.** 20; Berzelius, J. B. **7.** 148). Verunreinigung des KJ mit S (der es gelb färbt) ist dabei nicht zu verhindern (Schindler l. c.). Fuchs (D. **170.** 251; J. **1865.** 162) stellt KJ dar, indem er eine Lsg. von 75 Thln. K_2CO_3 mit 100 Thln. J und 50 Thln. Fe erw., bis alle CO_2 entwichen, verdampft und weiter zur schwachen Rothglut erh.; der wässerige Auszug reagirt alkalisch und wird mit HJ neutralisirt (s. Pellagri, B. **8.** 1357, der auch Reduktion von KJO_3 durch den elektrischen Strom [Eisen-Kupferpaar] angibt). Morse und Burton (Ch. C. **1888.** 1165) empfehlen die Reduktion mit einem Zn-reichen Amalgam, es entsteht dabei $Zn(OH)_2$. Vitali (B. **9.** 584) leitet HJ in die Lsg. und dampft zur Krystallisation ein, wobei J-Dämpfe etweichen; etwa zurückgebliebenes freies J wird mit CS_2 ausgezogen.

J findet sich (in Verbindung mit Na etc.) im Kelp und Varec und kann daraus als KJ gewonnen werden. Nach dem älteren Verfahren (von Sonstadt, Ch. N. **26.** 183; Ch. C. **1872.** 54) wird in die Kelpmutterlauge Cl geleitet und $KClO_3$ und $KMnO_4$ zugemischt, so viel bis alles J in Jodat übergeführt ist oder sich als solches ausgeschieden hat. Im ersten Falle wird die Lsg. mit Ba-Salzen gefällt, der Niederschlag mit K_2SO_4 erh. und das aus dem Filtr. erhaltene KJO_3 durch Schmelzen zersetzt, im zweiten das J in KOH gelöst und weiter, wie unter 3. angegeben, verfahren. Nach einer neueren Methode von Allary und Pellieux (Bl. [N. S.] **34.** 627; Ch. C. **1881.** 34) wird die (nach Abscheidung von KCl und K_2SO_4 zurückgebliebene) Mutterlauge eingedampft, durch Rösten entschwefelt; der Rückstand enthält, nachdem er gelöst und wieder verdampft ist, 50% Jodid, das mit Alk. ausgezogen wird; es besteht aus etwa 35% KJ und 65% NaJ. Zur Umsetzung des letzteren in KJ behandelt man mit Lsgn. von K_2CO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ in bestimmten Konzentrationsverhältnissen und leitet gleichzeitig CO_2 ein: $K_2CO_3 + 2NaJ = 2KJ + Na_2CO_3$ und $2Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$. Die Produkte der Umsetzung sind ein Niederschlag von $NaHCO_3$ und eine Lsg. von KJ, die wenig $NaHCO_3$ enthält; letzteres wird durch HCl in NaCl übergeführt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren gewinnt man ziemlich reines KJ; beim Extrahiren mit Alk. und Verdunsten erhält man es völlig rein.

Prüfung auf Verunreinigungen. Je nach der Darstellungsweise kommen als Verunreinigung besonders K_2CO_3, $KHCO_3$, K_2SO_4, KJO_3 oder KCl vor. Die Chloride und Sulfate sind mittelst der gewöhnlichen analytischen Methoden leicht zu entdecken (durch Silbernitrat und Ammoniak, resp. Barytsalze und Alk.), ebenso die Karbonate. Jodsäure gibt sich bei Zusatz einer Säure (HCl, verd. H_2SO_4, Weinsäure) durch die Braunfärbung der Lsg. oder Blaufärbung von Stärkelsg. zu erkennen (HJ und HJO_3 werden frei und reagiren mit einander nach der Gleichung: $5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$) (Scaulan, Phil. Mag. J. **17.** 316; Berzelius, J. **21.** 122; Schering, Ch. C. **1871.** 679; Beckurts und Freitag, B. **19.** 4150; Ph. C. **27.** 231). Ueber Prüfung auf KBr s. Simon (Répert. **65.** 200); Moullard

(J. Chim. méd. [3] **3.** 591); van Malckebeke (J. Pharm. d'Anvers **1872**; Ch. C. **1872.** 586). Das aus Pb-haltigem J dargestellte KJ ist oft ebenfalls von Pb verunreinigt; die Abscheidung desselben kann nur aus der verd. Lsg. durch H_2S bewirkt werden (Schering, B. **12.** 156a). Die Prüfung auf Nitrate wird nach Schierholz (Ph. Z. 35. 427; Ch. C. 1890. **2.** 473) in der Weise ausgeführt, dass man SO_2 in die Lsg. des Jodkaliums mit $CuSO_4$ einleitet; alles J wird als Cu_2J_2 abgeschieden, so dass das Filtr. in gewöhnlicher Weise mit Eisenvitriol und H_2SO_4 auf HNO_3 geprüft werden kann. Zur Werthbestimmung von Jodkalium ist empfehlenswerth die Methode von Maroseau (J. Ph. **18.** 302; s. auch Kaspar, A. P. [3] **16.** 298; Ch. C. **1881.** 744), auf den Reaktionen beruhend: 1 Mol. $HgCl_2$ und 4 Mol. KJ geben eine Lsg. von $HgJ_2,2KJ$, welche durch den geringsten Ueberschuss von $HgCl_2$ unter Abscheidung von rothem HgJ_2 zersetzt wird: $HgCl_2 + 4KJ = HgJ_2,2KJ + 2KCl$ und $HgCl_2 + HgJ_2,2KJ = 2HgJ_2 + 2KCl$. Die Bestimmung geschieht titrimetrisch mit einer Normal- oder Zehntel-Normallsg. von $HgCl_2$. Von anderen maassanalytischen Methoden sind erwähnenswerth die von Falières, die auf der folgenden Reaktion beruht: $2KJ + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$ (J mit Natriumhyposulfitlsg. titrirt) und die Titration mit $KMnO_4$ (Meyer, B. **19.** 118). Gewichtsanalytisch kann J durch Fällen mit $PdCl_2$ bestimmt werden (s. Graham-Otto III. **1884.** 101; Flückiger, N. Repert. Pharm. **22.** 68; Ch. C. **1873.** 232; Biltz, A. Ph. [3] 5. 145; Meyer l. c.).

Eigenschaften. Durchsichtige oder porzellanartige harte Würfel (die leicht nach der Fläche spaltbar); aus J-haltigen Laugen kryst. es in Octaëdern. Das porzellanartige KJ zeigt häufig Verzerrungen (Erlenmeyer). Nach Mohr (N. Repert. Pharm. **10.** 145; J. **1861.** 139) enthalten die undurchsichtigen Kryst. K_2CO_3; nach Wittstein (Pharm. Viertelj. **10.** 596; J. **1861.** 139) sind aber auch Kryst. von reinem KJ undurchsichtig, wenn sie in der Wärme oder aus konz. Lsg. anschossen; dagegen können auch durchsichtige und glänzende Kryst. viel K_2CO_3 enthalten (Erlenmeyer, Z. **1861.** 544; J. **1861.** 140). Aus etwas alkalischen Lsgn. ist KJ in langen Nadeln erhalten worden (Warington, Soc. **5.** 136; J. **1852.** 358). Ueber optische Eigenschaften s. Topsoë und Christiansen (A. ch. [5] **1.** 5). Geschmack scharf salzig. Schmilzt nach Braun (P. A. **154.** 390) bei 666°, nach Carnelley (Soc. **33.** 275) bei 639° oder (Soc. **29.** 489) bei 634°, nach V. Meyer und Riddle (B. **26.** 2443) bei 623°; es erstarrt nach Carnelley (l. c.) bei 622° zu einer perlglänzenden Krystallmasse (Gay-Lussac, Gilb. **19.** 26), verdampft bei mässigem Glühen an freier Luft, schwieriger in einer Glasröhre (Schindler; Bunsen, A. **138.** 264; J. **1866.** 766). MG. aus der D. nach Dewar und Scott (Ch. N. **40.** 293; Ch. C. **1880.** 83) 169,8. SG. sehr verschieden gefunden:

Boullay	Schröder	Joule u. Playfair	Filhol	Buignet	Karsten	Schiff
3,091	3,079	3,059	3,056	2,97	2,9084	2,85

im Mittel 3,051; nach Clarke (Constants of nature) 3,070; bei 0° 3,076, beim S. 2,497 (Quincke, P. A. **138.** 141; J. **1869.** 35).

KJ zerfliesst nur an sehr feuchter Luft oder bei Gehalt an zerfliesslichen Salzen (K_2CO_3, NaJ).

Löslichkeit in 100 Thln. H_2O:

Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 61)				de Coppet (A. ch. [5] **30**. 417; Ch. C. **1884**. 392)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	127,9	50	168	—22,65	107,2	45,75	163,6
5	132,1	60	176	—11,53	116,3	55,05	169,1
10	136,1	70	184	0,0	126,1	65,0	178,3
15	140,2	80	192	9,55	133,7	74,75	185,6
20	144,2	90	201	12,9	137,9	86,35	194,6
30	152,3	100	209	21,05	143,3	110,2	216,1
40	160	110	218	29,1	149,6	120,0	221,0
				37,3	156,7		

Vereinzelte Angaben: Löslichkeit bei 0°: 126,6 (Kremers, P. A. **97**. 15; J. **1856**. 274), 127,9 (Gerardin).

	Baup	Gay-Lussac	Mulder	Legrand	Gerardin
Löslichkeit bei Sied.	120	120	118,4	117	117°
	221	222,2	222,6	223,58	223,6

Die Löslichkeit steigt proportional der T. (Gerardin, A. ch. [4] **5**. 145; J. B. **1865**. 64); de Coppet (l. c.) berechnete aus seinen Versuchen die Gleichung: $S = 126,23 + 0,8088\,t$ (zwischen —22 und 120°). Nach Étard (Ch. C. **1884**. 581) erfährt die Löslichkeitskurve unterhalb 0° eine Krümmung (wie auch bei KBr) (entgegen den Angaben de Coppet's). Ueber das Verhalten von KCl und KJ in gemeinschaftlicher Lsg. s. v. Hauer (A. W. **53**. [2] 221; J. pr. **98**. 137; J. **1866**. 58); Rüdorff (P. A. **148**. 462; B. **6**. 484); Gmelin-Kraut (II. **1**. 82).

SG. der wässerigen KJ-Lsgn.:

Schiff (A. **108**. 340) bei 21°		Kremers (P. A. **96**. 62; **108**. 15; J. **1855**. 295; **1859**. 49)			
Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.
5	1,038	5	1,038	35	1,331
10	1,079	10	1,078	40	1,396
15	1,123	15	1,120	45	1,469
20	1,171	20	1,166	50	1,546
30	1,279	25	1,218	55	1,636
45	1,483	30	1,271	60	1,734

Ueber Volumveränderungen der KJ-Lsgn. zwischen 0 und 100° s. Kremers (P. A. **108**. 115). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KJ in 100 g H_2O 0,212° (Rüdorff, P. A. **116**. 55; J. **1862**. 20); den gleichen Werth fand Raoult (C. r. **98**. 510); also die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (M.A.) 35,2. 140 Thle. KJ in 100 Thln. H_2O gelöst erniedrigen die T. von 10,8° bis —11,7° (Rüdorff, B. **2**. 69).

Auch Alk. löst KJ. 100 Thle. absoluter Alk. lösen bei 13,5° 2,5 Thle. KJ, in höherer T. ist die Löslichkeit bedeutend grösser; 100 Thle. Alk. vom SG. 0,85 lösen bei 12,5° 18 Thle. (Baup). Löslichkeit in Alk. vom SG. bei 0 bis 18° (Gerardin; Gmelin-Kraut II. 1. 60):

d =	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528	0,9390	0,9088	0,8464	0,8322
	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9	66,4	48,2	11,4	6,2

Spez. Wärme des festen KJ 0,0819 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243), für eine Lsg. mit 1 Mol. KJ in 200 H_2O bei 18° 0,950 (J. Thomsen); für Lsgn. mit 2 Aequivalenten KJ und:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
Spez.Wärme	0,7153	0,8301	0,9063	zwischen 20 und 51°,
Mol.-Wärme	881	1770	3563	
Spez.Wärme	0,8760	0,9280	0,9596	zwischen 16 und 120°
Mol.-Wärme	891	1779	3566	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 80130 cal. (J. Thomsen). Neutralisationswärme von HJ (gelöst) und KOH (gelöst) zu KJ (gelöst) 13580 cal., von HJ (fest) und KOH (fest) zu KJ (fest) 41300 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104, 501). Lösungswärme —5110 cal. (J. Thomsen), —5320 cal. (Berthelot); sie variirt (bei einer Lsg. von 1 Mol. KJ in 200 H_2O) für verschiedene T. nach der Gleichung: $-5180 + 36\,(t - 15)$ cal. (Berthelot und Ilosvay, Arch. [5] 29. 302).

KJ wird durch Hitze und chemische Agentien leichter angegriffen als KCl und KBr. Erh. man es bei Luftzutritt bis auf 230°, so bilden sich Spuren KJO_3, beim Schmelzen an der Luft verliert es J und reagirt dann alkalisch (Petterson, Fr. 9. 362; J. 1870. 301). Beim Glühen in trockener Luft beträgt der Gewichtsverlust etwa 0,006, in feuchter 0,015 bis 0,020. Trockenes O_3 wirkt auf trockenes KJ nicht ein (Engler und Nasse, A. 154. 215; J. 1870. 210). Beim Glühen mit SiO_2, B_2O_3, As_2O_5, Cr_2O_3, SO_2, anderen Säuren, Thon, auch Fe_2O_3 (Guyot, Journ. Pharm. Chim. [5] 12. 252; Ch. C. 1885. 806) bei Luftzutritt bilden sich die entsprechenden K-Salze und J entweicht (Vogel, J. pr. 22. 144; Schönbein, P. A. 78. 517; Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531; H. Schulze, J. pr. 129. 407). Cr_2O_3, SO_3, As_2O_5 und andere Säureanhydride zersetzen KJ auch bei Luftabschluss (H. Schulze l. c.). Im CO_2-Strome verliert (feuchtes) KJ bei 100° HJ (ist KJO_3 anwesend, so wird auch J frei) (Papasogli, Gaz. chim. 1881. 277; B. 14. 2303); beim Schmelzen in CO_2 entstehen auch Spuren von KJO_3. H, über schmelzendes KJ geleitet, macht nur J frei (Petterson l. c.), Wasserdampf treibt in der Glühhitze HJ aus und es bleibt ein alkalischer Rückstand (Schindler, Mag. Pharm. 31. 33). Geht beim Schmelzen mit $KClO_3$ fast vollständig, beim Erhitzen mit KNO_3, BaO oder BaO_2 zum kleinen Theil in KJO_3 über (Henry, J. Ph. 18. 345). Die Lsg. von KJ bleibt bei Abwesenheit von O_3 (das alkalische Reaktion hervorruft) an der Luft neutral (Houzeau, C. r. 46. 89; J. 1858. 60; Payen, A. ch. [4] 6. 221; J. 1865. 162). Wasserstoffsuperoxyd macht die Lsg. ebenfalls

alkalisch, wobei J sich ausscheidet (Weltzien, A. **138.** 134; J. **1866.** 106; Schöne, B. **7.** 1696). Aus der Lsg. fällt Cl zuerst J (wobei 26,21 Cal. sich entwickeln, J. Thomsen); ein Ueberschuss von Cl bringt J wieder zum Verschwinden, indem sich Chlorjod-Chlorkalium bildet (Filhol). ClJ erzeugt KCl und J (Hannay, Bl. [2] **20.** 495). Ebenso wie Cl machen auch rauchende HNO_3 und salpetrige H_2SO_4 J frei. Die Dämpfe H_2O-freier H_2SO_4 zersetzen KJ in K_2SO_4, SO_2 und J (H. Rose, P. A. **38.** 121). Rauchende H_2SO_4 entwickelt J, SO_2 und H_2S, im Rückstand findet sich (neben primärem Kaliumsulfat) ein Gemenge von S und Jodschwefel. Verd. H_2SO_4 scheidet in der Kälte kein H_2S, wohl aber noch J aus (Diesel, A. Ph. [2] **49.** 272; Wackenroder l. c. **49.** 275; J. **1847.** 48, 380). Die Zersetzung durch siedende H_2SO_4 kann nach Jackson (Ch. N. **47.** 277; Ch. C. **1883.** 470) in zwei Reaktionen verlaufen: Ist H_2SO_4 im Ueberschuss, so erfolgt die Reaktion: $2KJ + 3H_2SO_4 = J_2 + SO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$. Ist gerade so viel H_2SO_4 vorhanden, als dem KJ entspricht, so erfolgt die Reaktion: $8KJ + 9H_2SO_4 = 4J_2 + H_2S + 8KHSO_4 + 4H_2O$. Ueber die Einwirkung von H_2SO_4 bei Gegenwart von Metallsalzen s. Vitali (l'Orosi **12.** 225; Ch. C. 1889. **2.** 398). Andere Säuren, HCl, H_3PO_4 etc., machen wie die vorigen J frei (Wackenroder). Berthelot gibt an (A. ch. [5] **4.** 34), dass bei der Einwirkung von HCl und HBr in dem Verhältniss: $KJ + 1{,}04HCl$ und $KJ + 1{,}03HBr$ KJ zum Theil in KCl resp. KBr übergeführt wird, so dass $0{,}87KJ + 0{,}13KCl$ bezüglich $0{,}62KJ + 0{,}38KBr$ nach Beendigung der Reaktion vorhanden sind. Kaliumpermanganat oxydirt KJ zu KJO_3. Ueber das Verhalten gegen SO_2 etc. s. Gmelin-Kraut II. **1.** 58, 59.

Anwendung. KJ findet in der Medizin und besonders in der Photographie Anwendung.

Kaliumjodchlorid $KJCl_4$, Chlorjod-Chlorkalium ($KCl.JCl_3$) wird beim Vermischen der warmen Lsg. von HCl mit JCl_3 oder beim Einleiten von Cl in die mit J gemischte Lsg. von KCl erhalten; ferner aus KJ beim Versetzen der warmen Lsg. (in 2 Thln. H_2O) mit etwas HCl und Sättigen mit Cl (s. bei KJ). Beim Erkalten scheiden sich die Kryst. aus. Einfach jodsaures Kali (KJO_3), bei 40 bis 50° in 8 Thln. HCl von 1,176 SG. gelöst, gibt beim langsamen Erkalten Kryst. dieser Verbindung: $KJO_3 + 6HCl = 3H_2O + KCl,JCl_3 + Cl_2$. Glänzende, goldgelbe Kryst., anscheinend schief-rhombische Säulen, welche nach Chlorjod riechen, ätzend schmecken und die Haut angreifen. An der Luft verliert das Salz schnell seine Farbe und wird undurchsichtig. Beim Erhitzen entwickeln sich JCl_3, JCl, J und Cl, es hinterbleibt KCl. H_2O löst es unter Bildung von KCl und KJO_3. Durch Ae. wird JCl_3 extrahirt (Filhol, J. Ph. **25.** 433, 506; Gmelin-Kraut II. **1.** 82).

Kaliumtrijodid, Dreifach-Jodkalium KJ_3; MG. 418,65. Bildung und Darstellung. Eine Lsg. von KJ in H_2O oder Alk. löst J um so reichlicher, je konzentrirter die Lsg. von KJ, zu einer schwarzbraunen, metallglänzenden, im durchfallenden Lichte tief dunkelroth erscheinenden Flüss. Beim Verdampfen über H_2SO_4 scheiden sich

glänzende, J-ähnliche Prismen der Verbindung ab (Johnson, Ch. N. **34**. 222; B. **9**. 1804). Sie haben ein SG. von 3,498, schmelzen bei 45° (Johnson, Soc. 1877. **1**. 249; B. **10**. 297) und können aus Alk. umkryst. werden. Löslichkeit von J in KJ-Lsg. mit dem Prozentgehalt p bei 7° (nach Dossios und Weith, Z. [2] 5. 379; J. **1869**. 220):

p	L	SG. der KJ_3-Lsg.	p	L	SG. der KJ_3-Lsg.
1,802	1,173	1,0234	8,663	7,368	1,1382
3,159	2,303	1,0433	10,036	8,877	1,1637
4,628	3,643	1,0668	11,034	9,949	1,1893
5,935	4,778	1,0881	11,893	11,182	1,211
7,201	6,037	1,1112	12,643	12,060	1,2293

Die Lsg. von 100 Thln. KJ in 200 Thln. H_2O löst 153 Thle. J (2 At.). Die KJ_3-Lsg. verliert beim Kochen oder an der Luft das aufgenommene J (Gay-Lussac); vollständig geht das J erst aus der trockenen Substanz bei Schmelzhitze fort (Girault, J. Ph. **27**. 390). Durch H_2O wird die wässerige Lsg. wie das feste Salz leicht unter Abscheidung der Hälfte des aufgenommenen J zersetzt; beim Durchleiten von Luft, Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, Ae., Chloroform dieser Lsg. alles J entzogen (Dossios und Weith l. c.; Baudrimont, C. r. **51**. 827; J. **1860**. 94). Mit Bleiessig oder Hg fallen J-Verbindungen (Dossios und Weith; Piffard, Ch. N. **3**. 51; J. **1861**. 40; Jörgensen, J. pr. [2] **2**. 347; J. **1870**. 255; Guyard, Bl. [N. S.] **31**. 297; Ch. C. **1879**. 386). Die alkoholische Lsg. wird durch Schwefelkohlenstoff nicht zersetzt. Aus einer alkoholischen CuJ_2-Lsg. fällt durch alkoholische KJ-Lsg. unter KJ_3-Bildung Cu_2J_2 (Jörgensen l. c.). Demnach ist die alkoholische Lsg. beständiger als die wässerige (s. auch Gmelin-Kraut II. **1**. 61).

Ueber Kaliumhypojodit s. bei Kaliumjodat (KJO_3) (Berthelot).

Kaliumjodit (?) KJO_2 (?). Werden gleiche molekulare Mengen J und KOH in H_2O gelöst und zur Trockne verdampft (ohne bis zur Entwickelung von O zu erh.), so werden aus der Lsg. des Rückstandes grosse Kryst. von eigenthümlicher Ausbildung erhalten. Mit H_2O zersetzen sie sich in HJO_3 und KJ, Alk. entzieht ihnen KJ, Kaliumjodat (KJO_3) zurücklassend (Reimann, Mag. Pharm. **23**. 89; Gmelin-Kraut II. **1**. 61).

Kaliumjodat.

KJO_3; MG. 213,45; 100 Thle. enthalten 18,285 K, 59,28 J, 22,435 O.

Bildung und Darstellung. Die mit K_2CO_3 oder KOH neutralisirte heisse Lsg. von HJO_3 scheidet beim Erkalten das Salz aus

(Millon). Das bei der Bereitung von KJ aus J und KOH als Nebenprodukt entstehende KJO_3 kann nach dem Abdampfen der Lsg. zur Trockne durch Alk. (vom SG. 0,81) vom KJ getrennt werden (Gay-Lussac). Nach Berthelot (A. ch. [5] **13.** 20) bildet sich zuerst Kaliumhypojodit (unter geringer Wärmeabsorption), das (unter Wärmeentwickelung) sogleich in KJ und KJO_3 zerfällt. KJ wird leicht zu KJO_3 oxydirt: 1. durch Schmelzen mit $KClO_3$. Man trägt in geschmolzenes KJ allmählich 1½ Thle. $KClO_3$ ein oder erh. ein Gemenge aus gleichen Mol. beider; es hinterbleibt ein schwammiges Gemenge von KJO_3 und KCl. Aus der heissen wässerigen Lsg. kryst. beim Erkalten KJO_3, das durch Alk. gereinigt wird (Henry, J. Ph. **18.** 345; Schw. **65.** 442; Stas, Atomg. u. Prop. **1867.** 113). 2. Durch Cl bei fortgesetztem Einleiten, wenn die Flüss. durch zeitweiliges Zugeben von K_2CO_3 neutral gehalten wird (Graham-Otto III. **1884.** 118). 3. J verdrängt Cl aus $KClO_3$. Man erwärmt J (80 Thle.), $KClO_3$ (60 Thle.), 0,5 Thle. HNO_3 (die auch durch HCl, H_2SO_4, HJO_3 ersetzt werden kann), gelöst in 400 Thln. H_2O. Das zunächst entstehende Cl wirkt auf H_2O und J, so dass HCl und HJO_3 entstehen (Alberti und Vanuccini, Nuovo Cimento, Ser. II, T. **2.** 59; B. **3.** 205). Nach Stas (l. c. 114) wird so dargestelltes KJO_3 an der Luft gelb. Besser sättigt man H_2O, das J suspendirt enthält, mit Cl, fügt auf 1 At. J 1 Mol. $KClO_3$ zu und erw.; es entsteht hierbei zuerst JCl, das mit $KClO_3$ reagirt: $JCl + KClO_3 = KJO_3 + Cl_2$. Beim Erkalten der Lsg. kryst. KJO_3 (Henry, B. **3.** 893; J. **1870.** 251). KJO_3 kann ferner dargestellt werden, indem man J in überschüssige $KMnO_4$-Lsg. einträgt und im Wasserbade erh. Die Reaktion geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich: $5KMnO_4 + 3J + H_2O = 3KJO_3 + 2KOH + 5MnO_2$ (Soltsien, Ch. C. **1888.** 29). Auch durch Wechselzersetzung zwischen $Ba(JO_3)_2$ und einer äquivalenten Menge K_2SO_4 kann es leicht erhalten werden (Stevenson, Ch. N. **86.** 201; Ch. C. **1878.** 2).

Eigenschaften. Kleine, harte Kryst. des regulären Systems, kryst. bei 100° in milchweisen Würfeln (Ditte, A. ch. [4] **21.** 47; J. **1870.** 254; Marignac, A. Min. [5] **9.** 34; J. **1856.** 297; Gmelin-Kraut II. **1.** 62). Giftig (Melsens, A. ch. [4] **25.** 157; Ch. C. **1872.** 558). SG. 3,979 bez. auf H_2O von 17,5° (Kremers, P. A. **99.** 443; J. **1857.** 67), nach Ditte 2,601 (?), Clarke 3,89 (Const. of nat. I; Sill. Am. J. [3] **14.** 281; J. **177.** 43). Schmilzt bei 560° unter partieller Zersetzung, wobei auch J ausgeschieden wird (Carnelley und Williams, Soc. **33.** 281). Löslichkeit in H_2O bei:

0	20	40	60	80	100°
3,11	6,92	13,24	22,76	33,90	49,75

(Kremers, P. A. **97.** 5; J. **1856.** 274).

Nach Gay-Lussac löst sich 1 Thl. KJO_3 in 13 Thln. H_2O von 14°, nach Pohl (A. W. **6.** 595) lösen 100 Thle. H_2O bei 17,5° 5,83, nach Rammelsberg bei 15° 6,58 Thle. Sied. der ges. Lsg. 102° (Kremers l. c.). SG. der Lsgn. bei Prozentgehalt:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,010	1,019	1,027	1,035	1,044	1,052	1,061	1,071	1,080	1,090

(Kremers, P. A. **96.** 52; J. **1855.** 295; Gerlach, Fr. **8.** 290).

KJ-haltiges H_2O löst KJO_3 leichter als reines (Girault), ein Doppelsalz kann aus der Lsg. nicht erhalten werden (Ditte). In Alk. unlösl. Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0,106$; Molekularrefraktion (μ. M.) = 22,8 (Doumer, C. r. **110**. 41).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen in festem Zustande 124490 cal. (J. Thomsen), 123900 cal. (Berthelot); ebenso, aber aus gasförmigem J 129300 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **13**. 20). Neutralisationswärme von KOH (gelöst) und HJO_3 (gelöst) 13810 cal. (J. Thomsen); für Lsgn. von 1 Aequivalent in 1 l bei 13° 14300 cal., für Lsgn. von 1 Aequivalent in 4 l ebenfalls bei 13° 14250 cal. (Berthelot l. c.). Bei der Oxydation von KJ zu KJO_3 auf trockenem Wege werden nach J. Thomsen 44360 cal. frei (die Zersetzung von KJO_3 [fest] zu KJ [fest] und O erfordert nach Berthelot 44100 cal.), in der Lsg. 42600 cal. (J. Thomsen). Zersetzungswärme unter gleichen Verhältnissen nach Berthelot —43400 cal. Lösungswärme —6780 cal. (J. Thomsen), für das Gewichtsverhältniss: 1 Thl. KJO_3 und 40 Thle. H_2O ist sie bei 12° —6050 cal.; eine Lsg. von 1 Aequivalent in 2 l absorbirt beim Verdünnen mit dem gleichen Vol. H_2O bei 13°: 360 cal. (Berthelot). Ueber die Wärmetönung bei der Einwirkung von J auf KOH und ihre Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss beider siehe Berthelot (l. c.).

Wird bereits beim Schmelzen zersetzt, die Zersetzung ist aber erst bei höherer T. vollständig; es bleibt KJ zurück (Gay-Lussac), nach Herzog (A. P. **14**. 90) und Carnelley wird J frei, dagegen entsteht kein überjodsaures Salz (Rammelsberg, P. A. **137**. 305; B. **2**. 147). Mit Braunstein oder Graphit gemengtes KJO_3 wird schon unterhalb des S. in J, O und K_2O zerlegt (Schönbein, Pharm. Viertelj. **6**. 451; J. **1857**. 63). Cl und Br wirken auf die Lsg. ganz analog wie Br und J auf $KClO_3$ (Potilitzin, Ch. C. **1887**. 1219). Die übrigen Zersetzungen siehe bei Jodsäure; über Einwirkung von P Polacci (J. pr. [2] **9**. 47).

Aus heisser, verd. H_2SO_4 kryst. $2KJO_3 + H_2O$ in rhombischen, durchsichtigen Prismen. Sie schmelzen beim Erhitzen und werden bei 190° wasserfrei (Ditte, A. ch. [4] 21).

Einfachsaures Kaliumjodat KHJ_2O_6; MG. 388,87; 100 Thle. enthalten 10,04 K, 65,08 J, 34,88 O. HJO_3, zur Hälfte mit KOH neutralisirt, gibt Kryst. dieses Salzes (Millon, Ditte, A. ch. [3] 9. 407); ebenso entsteht es beim Vermischen einer heiss ges. Lsg. von KJO_3 mit der entsprechenden Menge HJO_3. Aus der mit HCl versetzten wässerigen Lsg. von KJO_3 fällt beim Zusatz von Alk. ein Niederschlag des sauren Salzes (Serullas, A. ch. **22**. 181; **43**. 144; **45**. 59); es kryst. aus der Lsg. von KJO_3 in kochender verd. HNO_3 (Ditte). Die Lsg. des Doppelsalzes mit KCl (s. unten) in viel H_2O scheidet es bei freiwilliger Verdunstung (bei 25°) ab (Serullas). Ferner entsteht es beim Eintragen von J in eine Lsg. von $KClO_3$, wobei nicht, wie Millon angibt, einfache Ersetzung des Cl durch J stattfindet, sondern Reaktion nach der Gleichung: $10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 6KHJ_2O_6 + 4KCl + 6HCl$; beim weiteren Eindampfen entwickelt sich Cl neben Chlorjod nach der Gleichung: $KHJ_2O_6 + 8KCl + 12HCl = 9KCl + 6H_2O + JCl + JCl,HCl + 4Cl_2$. Zur Einleitung der Reaktion ist eine kleine Menge freier

Säure nöthig. Eine neutrale Lsg. wird durch J braun gefärbt und erfährt erst nach längerem Erhitzen Umwandlung im Sinne der ersten Gleichung (Basset, Soc. 57. 766; Ch. N. 62. 97; Ch. C. **1890.** [2] 540).

Eigenschaften. Kryst. in drei verschiedenen Formen. Die erste gehört dem rhombischen System an (dicke Tafeln), sie tritt besonders bei Anwesenheit von freier Säure in der Mutterlauge auf; die zweite monokline kommt nur in Zwillingen mit vorwaltenden Prismenflächen vor, sie entsteht bei Gehalt der Lsg. an KJO_3. Die dritte Form erscheint in dünnen, glänzenden, zu Rosetten vereinigten Blättern desselben Systems, sie begleitet stets die beiden vorigen (Marignac, A. Min. [5] 9. 35; Schabus, Bestimmung d. Krystallgest., Wien **1855.** 36; Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chemie **1855.** 145). — Geschmack sauer, zusammenziehend, röthet Lackmus (Serullas). Wird von 75 Thln. H_2O von 15°, nicht von Alk. gelöst (Serullas l. c.). Bildungswärme (bei Einwirkung von HJO_3 [fest] auf KJO_3 [kryst.]) 3100 cal.; Lösungswärme —11800 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 13. 25).

Nach Millon (l. c.) verliert es bei 130 bis 150° 2,3% H_2O. In der Hitze entsteht unter J- und O-Entwickelung zuerst KJO_3, dann KJ; auf glühenden Kohlen verpufft es.

Rammelsberg (Neueste Forschungen 67) gibt für das Salz die Formel $2(K_2O,2J_2O_5),3H_2O$ an.

Einfachsaures Kaliumjodatkaliumchlorid $KH(JO_3)_2,KCl$ (Zusammensetzung nach Serullas, Millon, Marignac; Rammelsberg nimmt die Verbindung als H_2O-frei an). Bildet sich bei (nicht ganz vollständiger) Sättigung von wässerigem JCl_3 mit KOH oder K_2CO_3 und Verdunsten der Lsg. (Serullas, A. ch. 43. 121). Wässeriges JCl_3 kann leicht bereitet werden, indem man Cl in J enthaltendes H_2O leitet; man versetzt die erhaltene Lsg. dann mit K_2CO_3, bis das anfangs abgeschiedene J wieder gelöst ist (Rammelsberg, P. A. 97. 92; J. **1856.** 298; Filhol, J. Ph. 25. 506). — Man erw. KJO_3 mit (zwölffach) verd. HCl (mit konz. erhält man KCl,JCl_3, siehe dieses) und lässt die gelbe, nach Cl riechende Lsg. verdunsten (Serullas, Rammelsberg). Durch Zusammenkryst. von KCl und $KH(JO_3)_2$ wird es nicht erhalten (Serullas). — Kleine, farblose, rhombische Kryst., sauer reagirend (Rammelsberg l. c.; Marignac, A. Min. [5] 9. 45). Verwittern an der Luft, zersetzen sich erst gegen 260° beim Schmelzen, wobei das gebundene H_2O fortgeht und sich ClJ, J und O entwickeln; es hinterbleibt ein Gemenge von KCl und KJ (Millon, A. ch. [3] 9. 410; Berzelius, J. B. 24. 174). In 19 Thln. H_2O bei 15° lösl.; die Lsg. zersetzt sich und es kryst. $KH(J_2O_6)$ aus. Kalter Alk. zieht das KCl aus (Serullas, Rammelsberg, Filhol).

Zweifachsaures Kaliumjodat $KH_2(JO_3)_3$. KOH und 3 Mol. HJO_3 geben dieses Salz (Millon, Ditte); ebenso das neutrale und einfachsaure Salz bei Behandlung mit Mineralsäuren (Serullas, A. ch. 43. 117). Grosse, trikline Kryst. (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Ch. **1855.** 146; Marignac, A. Min. [5] 9. 43; J. **1856.** 297). Verliert bei 150 bis 120° (Ditte), bei 170 bis 240° 3,25% H_2O (die im Mol. enthaltene H_2O-Menge) (Millon). Beim Schmelzen entweichen O (22,5%) und zwei Drittel des J, KJ bleibt zurück. Lösl. in 25 Thln.

H_2O bei 15°; die Lsg. setzt zuerst Kryst. von einfachsaurem Salz, dann von zweifachsaurem ab (Serullas). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. 1. 65).

Monokaliumperjodat, Metahyperjodsaures Kali, Normales überjodsaures Kali (Rammmelsberg) KJO_4 mit 12,65 K, 55,11 J, 32,24 O bildet sich beim Einleiten von Cl in ein Gemenge von KJO_3 und KOH (bei geringem Ueberschuss von Cl entsteht $K_4J_2O_9$): $KJO_3 + 2KOH + Cl_2 = KJO_4 + 2KCl + H_2O$. Kleine, glänzende, rhombische Kryst., isomorph mit $KClO_4$ (Rammelsberg, P. A. **134**. 370). Reagirt sauer. Dekrepitirt bei 389° und schmilzt bei 582° (Carnelley und Williams). Lösl. in 290 Thln. kaltem H_2O (Rammelsberg, P. A. **134**. 320; J. **1868**. 163). Erst bei 300° verliert es O (7,16%) und geht in KJO_3 über (Rammelsberg, P. A. **137**. 308; J. **1869**. 222), beim Glühen bleibt KJ zurück. Cl wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein, J wird bei 160° zu Jodsäure oxydirt. KJ zersetzt es bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung; beim Vermischen der kalten wässerigen Lsgn. beider Salze wird KJ abgeschieden und KJO_4 zu KJO_3 reduzirt. Beim Erwärmen dagegen findet folgende Reaktion statt: $3KJO_4 + KJ = 4KJO_3$ (Philipp, P. A. **137**. 319; J. **1869**. 224). Die Lsgn. dieses (und der anderen Perjodate) sind bei höherer T. starke Oxydationsmittel (Philipp, B. **2**. 149). Siehe auch Magnus und Ammermüller (P. A. **28**. 521); Langlois, A. ch. [3] **34**. 257; J. **1852**. 345; J. pr. **56**. 36); Lautsch (J. pr. **100**. 72; J. **1867**. 162); Gmelin-Kraut (II. 1. 65).

Trikaliumperjodat, Mesohyperjodsaures Kali $K_3JO_5 + 4H_2O$. Konz. alkoholisches Kali wird mit der warmen konz. Lsg. des vorigen gemischt; es kryst. Rhomboëder des Perjodats. Sie sind sehr zerfliesslich, ziehen CO_2 an und geben eine alkalisch reagirende Lsg. (Ihre, Om öfverjodsyrans Mattningskapacitet, Örebro **1869**. 13).

Tetrakaliumperjodat, Dimesohyperjodsaures Kali, Halbüberjodsaures Kali (Rammelsberg) $K_4J_2O_9 + 9H_2O$ bildet sich aus der Lsg. von KJO_4 beim Versetzen mit KOH und Eindampfen (Magnus und Ammermüller, P. A. **28**. 521), auch beim Eintragen von pulverisirtem KJO_4 in alkoholische Kalilauge; aus der Lsg. scheidet sich das Salz in Nadeln ab (Ihre l. c.). Prismatische Kryst. des triklinen Systems, nach Rammelsberg und Ihre H_2O enthaltend, das sie über H_2SO_4 verlieren. Löst sich mit schwach alkalischer Reaktion in 9,7 Thln. kaltem H_2O (Rammelsberg, P. A. **134**. 320; J. **1868**. 163). Beim Schmelzen verliert das Salz etwa acht Neuntel seines O; es bleibt ein Gemenge (oder Verbindung) von der Zusammensetzung $2KJ, K_2O$ zurück (Rammelsberg). Die Lsg. in H_2O nimmt beim Kochen J auf und bildet KJO_3 und KJ: $K_4J_2O_9 + 2J = 3KJO_3 + KJ$. Cl erzeugt beim Einleiten in die kochende Lsg. KJO_4, $KClO_3$ und KCl: $3K_4J_2O_9 + 3Cl_2 = 6KJO_4 + KClO_3 + 5KCl$ (Philipp, B. **2**. 149; P. A. **137**. 319; J. **1869**. 224).

Ein saures Salz der Säure $H_4J_2O_9$: $K_3HJ_2O_9$ ist von Kimmins erhalten worden (Soc. **1887**. 356; Ch. N. **55**. 91). Findet sich in der bei der Darstellung von $KClO_4$ zurückgebliebenen Mutterlauge und wird daraus durch eine geringe Menge HNO_3 als weisser Niederschlag erhalten. Ist in H_2O weniger lösl. als KJO_4 und kryst. ohne H_2O.

Thermische Phänomene bei der Neutralisation von Ueberjodsäure und Kali. Die Wärmeentwickelung bei der Reaktion von KOH auf 1 Mol. Säure ist für das erste Mol. KOH 5150 cal., für das zweite Mol. 21440 cal., das Maximum, für das dritte 3150 cal., das vierte und fünfte 2300 cal. Das Maximum deutet an, dass die Neutralisation bei der Vereinigung von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. KOH normal ist, und damit steht im Einklang, dass an dieser Stelle die Reaktion der Lsg. von der sauren in die basische übergeht. Das Verhältniss 1 Mol. Säure zu 2 Mol. KOH findet sich in dem Tetrakaliumperjodat $K_4J_2O_9 + 9H_2O$, wenn man die Molekülzahl verdoppelt, demnach ist dieses Salz als das normale anzusehen. Aus den thermischen Untersuchungen ergibt sich weiter, dass das Mol. der freien Ueberjodsäure als das doppelte von H_5JO_6 und zwar $H_4J_2O_9 + 3H_2O$ angenommen werden muss (s. Ueberjodsäure). Die geringe Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von 1 Mol. KOH mit 1 Mol. Ueberjodsäure findet dann ihre Erklärung darin, dass das Mol. $H_4J_2O_9 + 3H_2O$ unter beträchtlicher Wärmeabsorption gespalten wird und das saure Salz KJO_4 zunächst entsteht. Die Wärmeentwickelung durch den Ueberschuss über 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure zeigt die Bildung basischer Salze an, die aber aus der Lsg. noch nicht kryst. erhalten werden konnten (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **1.** 244; B. **6.** 2).

Kalium und Fluor.

Kaliumfluorid.

Fluorkalium.

KFl; MG. 58,09; 100 Thle. enthalten 67,19 K, 32,81 Fl.

K zersetzt HFl und andere Fl-Verbindungen (BFl_3, $SiFl_4$, Metallfluoride) unter Bildung von KFl. Wird durch nicht ganz vollständige Neutralisation von HFl (in H_2O-Lsg.) mit KOH oder K_2CO_3 in Platingefässen, Abdampfen und Glühen dargestellt (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. **2.** 18; Berzelius). Der Rückstand ist schmelzbar (bei 789°; Carnelley, Soc. **33.** 273), zerfliesslich, schmeckt scharf salzig und reagirt alkalisch. Aus der wässerigen Lsg. kryst. beim Abdampfen zwischen 35 und 40° farblose, oft säulenförmig verlängerte Würfel (auch häufig mit trichterförmig quadratisch vertieften Flächen) (Berzelius) mit den obengenannten Eigenschaften. SG. 2,454 (Bödeker, J. **1860.** 17; **2.** 481; Schröder, Dichtigkeitsmessung, Heidelb. 1873). H_2SO_4 und Cl zersetzen es. KFl schmilzt mit B_2O_3 und SiO_2 zu einer glasartigen, nach dem Erstarren milchweissen Masse zusammen (Berzelius, Schiff). Die Lsg. ätzt Glas. Aus der konz. wässerigen Lsg. kryst. unter bestimmten Bedingungen das Salz **KFl + 2H₂O** in langen Prismen; auch wird es aus solcher Lsg. durch Alk. gefällt (H. Rose, P. A. **55.** 554), ferner durch Abdampfen im Vakuum erhalten (Frémy, A. ch. [3] **47.** 27). Beim Erhitzen schmilzt es, gibt das H_2O ab und gesteht alsdann in Würfeln. In wässerigem essigsaurem Kali und verd. Alk. lösl. (Stromeyer).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: 38000 cal. Neutralisationswärme von: KOH (fest) + HFl (flüssig) = KFl (fest) + H_2O (fest) 30980 cal.; KOH (gelöst) + HFl (gelöst) = KFl (gelöst) + H_2O (flüssig) 16120 cal. (J. Thomsen, Guntz). Lösungswärme von KFl 3400 cal. (Favre), 3600 cal. (Guntz). Wärmetönung bei der Bildung von KFl + $2H_2O$ aus KOH (fest) + HFl (flüssig) + H_2O (fest) = KFl,$2H_2O$ (fest) 34170 cal.; bei Anwendung von HFl-Gas 41410 cal. (Guntz, C. r. **97**. 256, 1588; Ch. C. **1883**. 583; **1884**. 163; C. r. **98**. 428; A. ch. [6] **3**. 17).

Fluorwasserstofffluorkalium KFl,HFl entsteht durch Vermischen einer Lsg. von KFl mit der nöthigen Menge wässeriger HFl, oder aus KOH bei Neutralisation mit dem doppelten Aequivalent HFl (Berzelius, Frémy), auch beim Verdampfen einer Lsg. von KFl mit Essigsäure oder alkoholischer Benzoësäure (Borodine, C. r. **45**. 553; J. **1862**. 264). Beim freiwilligen Verdampfen der Lsg. in flachen Gefässen bilden sich quadratische Tafeln, in tiefen Gefässen Würfel (Sénarmont, Rammelsberg, Neueste Forschung. **1857**. 13; J. **1857**. 128). Bei raschem Verdampfen entsteht ein fester, durchscheinender Körper, der aus breiten, sich durchkreuzenden Blättern besteht. In der Hitze fast unzersetzt schmelzend; gibt beim Glühen H_2O-freie HFl ab und hinterlässt KFl (Berzelius). In reinem H_2O llösl., schwierig in HFl-haltigem; konz. essigsaure Kalilsg. löst es reichlich, auch verd. Alk.; es wird dagegen durch starken Alk. aus der konz. H_2O-Lsg. gefällt (Stromeyer). Das trockene Salz greift Glas sehr langsam an (Frémy); beim Schmelzen zersetzt es viele Mineralien; beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewicht PbO entweichen 11,6% H_2O (Berzelius, Gibbs, Sill. Am. J. [2] **37**. 355; J. **1864**. 684).

Wärmetönung bei der Bildung aus KFl (gelöst) und HFl (gelöst) —450 cal. (—330 cal.). Lösungswärme —6010 cal. Daraus wurden die folgenden thermischen Werthe bestimmt:

KFl (fest) + HFl (Gas) = KFl,HFl (fest) = +21040 cal.
„ „ „ (flüss.) „ „ = +13800 „
KOH (fest) + 2HFl (Gas) = KFl,HFl (fest) + H_2O (fest) = 26570 cal.
„ „ „ (flüss.) = „ „ = 19330 „

Beim Vermischen von KFl-Lsg. mit wässeriger HFl findet demnach Wärmeabsorption statt, die mit Zunahme des Gehalts der Lsgn. vermehrt wird, mit zunehmender Verdünnung aber abnimmt. Danach scheint in den Lsgn. das saure Fluorid sich partiell zu zersetzen (Guntz, A. ch. [6] **3**. 21; C. r. **97**. 256; Ch. C. **1883**. 583; C. r. **98**. 429; B. **17**. 128c; Ch. C. **1884**. 276).

Von Moissan (C. r. **106**. 547; B. **21**. 223c; Ch. C. **1888**. 461) sind noch die folgenden Doppelverbindungen dargestellt worden:

KFl,3HFl. 5 bis 6 Thle. KFl,HFl werden in 10 Thln. H_2O-freier HFl gelöst, auf —23° abgekühlt und die ausgeschiedenen Kryst. abgesaugt. Oder man mischt KFl,HFl und HFl in den der Formel entsprechenden Mengen und erh. im geschlossenen Platintiegel auf 85°; bei 68° scheiden sich die Kryst. ab. — Hygroskopisch, gibt an feuchter Luft HFl in Dämpfen ab, zersetzt sich in H_2O unter Kälteerzeugung, zerfällt beim Erhitzen in KFl und HFl; bei 100° wirkt es auf kryst.

Si nicht ein, beim schnellen Erhitzen aber entsteht unter Feuererscheinung $SiFl_4$. Durch konz. H_2SO_4, KOH, NH_3 wird es lebhaft zersetzt.

KFl,2HFl wird auf analoge Weise dargestellt, ist bei 105° flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse mit ähnlichen Eigenschaften wie die vorige Verbindung.

Kalium und Schwefel.

K und S vereinigen sich bei gelindem Erhitzen unter Erglühen (Davy, Gay-Lussac und Thénard). Es können dabei alle Verbindungen des K mit S mit 1 bis 5 At. S auf 2 At. K entstehen (Berzelius). K zersetzt alle S-haltigen anorganischen und organischen Verbindungen, selbst die beständigsten Sulfate (wie Schwerspath) unter Bildung von K_2S (durch Nitroprussidnatrium nachweisbar) (Schönn, Fr. 8. 51; J. **1869**. 844).

Kaliummonosulfid.

Einfach-Schwefelkalium.

K_2S; MG. 110,04; 100 Thle. enthalten 70,94 K, 29,06 S.

Bildung. Beim Sättigen von Kalilauge mit H_2S und Zusatz einer der vorher angewandten gleichen Menge Kalilauge entsteht eine Lsg. des Sulfids, die beim Verdampfen im Vakuum und Glühen des Rückstandes im H-Strom H_2O-freies K_2S zurücklässt (Berzelius, P. A. 6. 438; Schöne, P. A. **131**. 180). K_2S entsteht ferner durch Reduktion von K_2SO_4 mit H, C oder CO in der Glühhitze: $K_2SO_4 + 4H_2 = K_2S + 4H_2O$, $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$. Bei Anwendung von CO entweichen CO_2 und SO_2 (Stammer, P. A. **82**. 135; J. **1851**. 307). Wird mit Kohle reduzirt, so bilden sich bei zu niedriger T., bei Ueberschuss oder Mangel an C stets Polysulfide des K (im letzten Falle mit K_2CO_3 gemengt), die auf keine Weise (auch nicht durch starkes Glühen mit K_2CO_3) in K_2S übergeführt werden können (Berzelius, Gay-Lussac, A. ch. **30**. 24; Wittstock, P. A. **55**. 536; Bauer, A. W. **30**. 285; J. pr. **75**. 246; J. **1858**. 116). Bildet sich bei gelindem Erhitzen von S mit überschüssigem KOH neben $K_2S_2O_3$ (Berzelius). Wird ferner in Lsg. durch doppelte Umsetzung von BaS (und anderen Sulfiden) mit K_2SO_4 etc. erhalten (Vincent, B. **10**. 898; A. ch. [5] **22**. 545; Ch. C. **1877**. 398).

Darstellung. Geschieht in der Technik nur durch Reduktion von K_2SO_4 mit C. Die Reduktion wird am besten in einem Kohlentiegel ausgeführt (Berthier), kieselsäurehaltige Gefässe werden schnell angegriffen, nach Gossage und Mathieson (B. **22**. 520c) kann man diese Wirkung durch Zusatz von 30% (vom angewandten K_2SO_4) NaCl verhindern, NaCl dient als Umhüllungs- und Verdünnungsmittel (es verhindert dadurch auch Oxydation der Schmelze beim Herausnehmen). Ueber anderweite Verbesserungen siehe G. und M. (Patentbl. **10**. 402;

Ch. C. **1889**. 830; Welton, Ch. C. **1878**. 288). Zur Herstellung einer Lsg. von K_2S wird die Umsetzung von K_2SO_4 mit BaS (siehe oben) empfohlen; das gepulverte BaS ist bei Luftabschluss mit der kochenden Lsg. von K_2SO_4 zu behandeln.

Eigenschaften. Durch Reduktion von K_2SO_4 im H-Strom erhaltenes K_2S ist hellzinnoberroth und krystallinisch, in geschmolzenem Zustande schwarz (Berzelius). Unter Anwendung von Kohle dargestelltes ist fleischroth, warzenförmig krystallinisch, aber stets durch Polysulfide verunreinigt (Wittstock, P. A. 60. 536); durch Eintrocknen der Lsg. im H-Strom erhaltenes ist farblos. Verdampft in Glühhitze (Berthier, A. ch. **22**. 233). Beim Glühen an der Luft verbrennt es nur langsam, weil es sich mit einer Rinde von K_2SO_4 bedeckt (Berzelius, Berthier). Ueber das Verhalten gegen PCl_3-Dampf s. Baudrimont (A. ch. [4] **2**. 19; Gmelin-Kraut II. **1**. 34). K_2S verbindet sich leicht mit den S-Verbindungen der elektronegativen und schwächer elektropositiven Metalle (Zn) zu Doppelsulfureten (Sulfo-Salzen). An der Luft zerfliesslich, löst sich in H_2O unter bedeutender Erhitzung; die Lsg. zeigt die gleichen Eigenschaften wie die nach den oben angegebenen Methoden dargestellte; sie reagirt stark alkalisch. Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen (auch im Vakuum oder beim Einleiten von H) unter langsamer Entwickelung von H_2S, es muss demnach K_2S darin in KSH und KOH zersetzt sein. Das Verhalten der Lsg. gegen Nitroprussidnatrium, die thermischen Erscheinungen bei der Absorption von H_2S durch Kalilauge (J. Thomsen, P. A. **140**. 522) und manche Reaktionen der Lsg. von K_2S bestätigen diese Annahme (Vergl. Kolbe, J. pr. [2] **4**. 414; J. Thomsen, J. pr. [2] **5**. 247; H. Rose, P. A. **55**. 536; Bauer, A. W. **30**. 285; J. **1858**. 116; Claesson, J. pr. [2] **15**. 218). An der Luft färbt die Lsg. sich gelb, indem sie O und CO_2 aufnimmt; dabei entstehen $K_2S_2O_3$ und K_2CO_3: $2K_2S + O + H_2O = 2KOH + K_2S_2$, $K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3$. Durch Behandeln mit gefälltem Cu wird sie wieder farblos (Priwoznik, A. **164**. 29). Säuren zerlegen die farblose Lsg. ohne Abscheidung von S: $K_2S + H_2SO_4 = H_2S + K_2SO_4$. Sie löst leicht S unter Gelbfärbung und Bildung höherer Sulfide. Kaliumpermanganat oxydirt die Lsg. schon bei gewöhnlicher T. langsam; dabei entstehen H_2SO_4, S und Trithionsäure (wahrscheinlich); in der Hitze wird fast aller S in H_2SO_4 übergeführt (Hönig und Zatzek, A. W. **88**. [2] 532).

Aus der Lsg. sind zwei Hydrate erhalten worden:

$K_2S + 5H_2O$ scheidet sich aus der konz. Lsg. durch absoluten Alk. als Oel ab (Berzelius, P. A. 6. 438), das im Ueberschuss von Alk. sich wieder löst. Beim Verdunsten der konz. Lsg. in Vakuum bleiben zerfliessliche Prismen des Hydrats, Sabatier erhielt es in hellrosafarbenen Krystallen des rhombischen Systems (A. ch. [5] **22**. 28). Verwittert im Vakuum, wobei 3 Mol. H_2O fortgehen, und gibt im H-Strom alles H_2O ab (Schöne, Dissert., Berlin **1867**. 18; P. A. **131**. 380).

$K_2S + 2H_2O$ wurde von Sabatier (l. c.) durch Erhitzen des vorigen im Vakuum dargestellt und ist weiss.

Wärmetönung bei der Bildung von K_2S aus den Elementen:

H_2O-frei +52000 cal. (Sabatier l. c.), gelöst (= KSH + KOH) 113300 cal., nach Berthelot +102200 cal. Lösungswärme eines unreinen, aus K_2SO_4 durch Reduktion mit C dargestellten Produktes +5300 cal. (Favre und Silbermann), +5000 cal. (berechnet auf den Gehalt an K_2S). Mit zunehmender Verdünnung wird die Wärmetönung schwächer, ist für Lsgn. mit einem Gehalt von 5 bis 10 Mol. H_2O auf 1 Mol. K_2S negativ, nimmt bei weiterer Verdünnung wieder ab und ist beim Zusammensetzungsverhältniss: 1 Mol. K_2S und 127 Mol. H_2O = 0. Die Lösungswärme von $K_2S + 5H_2O$ (bei 16°) —2600 cal., von $K_2S + 2H_2O$ +1900 cal. (bei 17,6°); Bildungswärme von $K_2S + 2H_2O$ aus $K_2S + 5H_2O$ —4500 cal. Bei der Reaktion: $K_2S + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + H_2S$ (bei hoher T.) werden 13600 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 9. 154).

Kaliumsulfhydrat.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.

KSH; MG. 72,01; 100 Thle. enthalten 54,20 K, 44,41 S, 1,39 H.

Bildung und Darstellung. Entsteht beim Erhitzen von K im H_2S-Strom: $K + H_2S = KSH + H$ (die Menge des frei werdenden H stimmt mit der aus der Gleichung berechneten überein), das Produkt ist eine graugelbe oder braune Masse, die mit Säuren H_2S entwickelt (Gay-Lussac und Thénard (Recherch. 1. 185; A. ch. 14. 363). Man leitet H_2S über K_2CO_3, das in einer Retorte zum Glühen erhitzt wird: $K_2CO_3 + 2H_2S = 2KHS + CO_2 + H_2O$. Weiss, geschmolzen schwarz (Berzelius). Durch Sättigen von KOH mit H_2S, Verdunsten im Vakuum oder im H_2S-Strom und Erhitzen der ausgeschiedenen Krystalle (von 2KSH, H_2O [s. u.]) auf 200° wird es als fleischroth krystallinische Masse erhalten, die bei dunkler Rothglut zu einer gelben Flüss. schmilzt (Schöne, Dissert. Berlin 1867).

Eigenschaften. Sehr zerfliesslich, auch in Alk. lösl.; die Lsg. (welche in Allem mit der aus KOH und H_2S dargestellten übereinstimmt) riecht schwach nach H_2S, reagirt und schmeckt stark alkalisch und ist bitter. Beim Durchleiten von Luft, H oder N verliert sie H_2S (Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86); sie zersetzt sich beim Kochen, zuletzt ist nur KOH in der Lsg. vorhanden (Schöne). An der Luft oxydirt sich die KSH-Lsg. unter Gelbfärbung, wobei zunächst K_2S_5 und KOH entstehen, welche unter Entfärbung Kaliumthiosulfat $K_2S_2O_3$ bilden. S wird unter Entwickelung von H_2S (Unterschied von K_2S) gelöst, wobei K_2S_5 entsteht, das durch überschüssiges H_2S leicht wieder zu K_2S reduzirt wird. Säuren entwickeln aus der nichtoxydirten Lsg. H_2S ohne S-Abscheidung. Bei der Elektrolyse werden am positiven Pol S und H_2S, am negativen H abgeschieden (Bunge, B. 3. 911).

Das durch Verdunsten der Lsg. erhaltene Hydrat: $2KSH + H_2O$ (s. o.) erscheint als farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Kryst., die sehr zerfliesslich sind und alkalisch reagiren. Verlieren erst oberhalb

170° Krystallwasser (mit wenig H_2S). Nach Sabatier wird die Zusammensetzung durch die Formel: $4KSH + H_2O$ ausgedrückt.

Wärmetönung bei der Bildung von KSH aus den Elementen +64000 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 30), der Lsg. in H_2O +65140 cal. (J. Thomsen). Die bei der Reaktion: KOH (gelöst) + H_2S (Gas) = KSH (anhyd.) + H_2O (Gas) entwickelte Wärme beträgt 14480 cal. Lösungswärme für 1 Aeq. KSH in 40 bis 400 Thln. H_2O +770 cal. (bei 17°), die Wärmetönung wird bei steigender Verdünnung negativ, nimmt dann wieder ab und ist für eine Lsg. mit 1 KSH auf 115 H_2O = 0. Lösungswärme des Hydrats (1 Aeq. in 45 bis 240 Thln. H_2O) bei 16° +620 cal., die Hydratationswärme (4KSH, H_2O) +150 cal. (für H_2O flüssig), —210 cal. (für H_2O fest) (Sabatier l. c.).

Kaliumbisulfid.

Zweifach-Schwefelkalium.

K_2S_2; MG. 142,02; 100 Thle. enthalten 54,96 K, 45,04 S.

Bildet sich, wenn man eine alkoholische Lsg. von KSH der Luft aussetzt, bis die Oberfläche von abgesetztem Kaliumhyposulfit ($K_2S_2O_3$) trübe wird, dann im Vakuum zur Trockne verdampft: $2KHS + O = K_2S_2 + H_2O$ (Berzelius). Nach Geiger entsteht es beim Glühen von 2 Mol. $KHSO_4$ und mindestens 7 At. C (N. Tr. 3. 1, 453) oder von 4 Mol. K_2CO_3 mit höchstens 7 At. S (Berzelius, A. ch. 20. 49). Pomeranzengelbe oder gelbrothe, krystallische, leicht schmelzbare Masse. Die Lsg. in H_2O ist gelb; sie oxydirt sich an der Luft ohne Absatz von S zu Kaliumthiosulfat: $K_2S_2 + O_3 = K_2S_2O_3$. Säuren zersetzen sie unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von S (Berzelius). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +53000 cal. (Berthelot, Ch. C. **1883**. 164).

Kaliumtrisulfid.

Dreifach-Schwefelkalium.

K_2S_3; MG. 174,00; 100 Thle. enthalten 44,88 K, 55,12 S.

Mit Kohle gemengt, aber sonst im reinen Zustande erhält man es, wenn man CS_2-Dampf über glühendes K_2CO_3 leitet. Anfangs bildet sich Kaliumsulfokarbonat als leichtflüssige rothe Masse: $2K_2CO_3 + 3CS_2 = 2K_2CS_3 + 3CO_2$, welche sich dann zu einem schwarzen, schwer schmelzbaren Gemisch von C und dem Sulfid zersetzt: $2K_2CS_3 = 2K_2S_3 + 2C$ (Berzelius, Schöne). Unreine Produkte erhält man: durch Erhitzen eines Gemenges von 4 Mol. K_2CO_3 mit 10 At. S bis zum vollständigen Entweichen von CO_2; dabei entsteht eine Schwefelleber aus 3 At. K_2S_3 und 1 At. K_2SO_4: $4K_2CO_3 + 10S = K_2SO_4 + 3K_2S_3 + 4CO_2$ (Berzelius). Ferner beim Ueberleiten von H_2S über glühendes K_2SO_4 als schmelzbare, rothe Verbindung, gewöhnlich mit S verunreinigt (bei starkem

Glühen und im raschen Gasstrom kann man es rein erhalten, Schöne). Sabatier (A. ch. [5] 22. 56) erhielt durch Einwirkung von CS_2-Dämpfen auf K_2SO_4 bei Rothglut eine schön rothe, sehr hygroskopische Schmelze, welche sich an der Luft schnell oxydirte und mit einer grünlichen Schicht von S und $K_2S_2O_3$ überzog. Die Zusammensetzung entsprach etwa der Formel: $K_2S_{3,2}$ (wahrscheinlich ein durch S verunreinigtes Präparat). Im festen Zustande gelbbraun, geschmolzen schwarz, deutlich krystallisch. In Rothglut beständig, gibt beim Weissglühen S ab. Die Lsg. in H_2O ist braungelb, entfärbt sich an der Luft unter Bildung von $K_2S_2O_3$ und Fällung von 1 At. S. HCl macht aus diesem und den folgenden Sulfiden H_2S frei, ausserdem entsteht eine Emulsion, aus welcher sich allmählich Oeltröpfchen von H_2S_5 absetzen (Rebs, A. 246. 356; B. 21. 596c). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +57300 cal., für die Lsg. +58800 cal. Umsetzungswärme bei Einwirkung von HCl + J für 1 Aeq. bei 10° +16000 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 56). (Das für die kalorimetrischen Bestimmungen verwendete Sulfid war wahrscheinlich durch S verunreinigt).

Kaliumtetrasulfid.

Vierfach-Schwefelkalium.

K_2S_4; MG. 205,98; 100 Thle. enthalten 37,91 K, 62,09 S.

Man leitet Schwefelkohlenstoff-Dampf über glühendes K_2SO_4, so lange noch CO_2 entweicht (Berzelius). Beim Glühen von K_2SO_4 im H_2S-Strom erhielt Berzelius eine schmelzbare rothe Masse mit etwa 4 At. K auf 7 At. S, die bei weiterem Ueberleiten von H_2S in der Hitze S verlor (wahrscheinlich lag ein Gemenge von K_2S und S vor, Schöne). Beim Schmelzen von K_2CO_3 mit überschüssigem S im CO_2-Strom bei 800° entsteht eine Schwefelleber, enthaltend K_2S_4 und K_2SO_4 (Schöne). Ein durch Erhitzen von 1 Thl. K_2CO_3 und 2 Thln. S bereitetes Gemenge von K_2SO_4 und K_2S_5 wird im geschmolzenen Zustande durch H_2S unter Bildung von K_2S_4, H_2O und S zersetzt: $3K_2S_5 + K_2SO_4 + 4H_2S = 4K_2S_4 + 4H_2O + 4S$ (Berzelius). Kocht man K_2S mit der erforderlichen Menge S und mit H_2O (am besten in H_2S-Atmosphäre), so entsteht eine Lsg. von K_2S_4, aus der sich ein Hydrat dieser Verbindung abscheidet (s. u.), welches im H-Strom bei Rothglut das H_2O abgibt und H_2O-freies K_2S_4 als hyacinthrothe, durchscheinende, sehr veränderliche Masse zurücklässt (Sabatier, A. ch. [5] 22. 57). Berzelius erhielt eine gelbbraune, Schöne eine rothbraune krystallische Masse, die erst oberhalb 800° S abgibt und in K_2S_3 übergeht. Mischt man K_2S_4 mit S und leitet in der Glühhitze H_2S darüber, so bleibt zuletzt eine Verbindung von etwa 4 At. K auf 9 At. S (Fünftehalb-Schwefelkalium, Berzelius), die Zusammensetzung ist jedenfalls sehr variabel. Die Lsg. (einfachste Bereitung s. o.) wird durch Säuren unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von 3 At. S zersetzt; beim Stehen an der Luft bildet sich darin $K_2S_2O_3$, 2 At. S werden gefällt. Aus der Lsg. können mehrere Hydrate von K_2S_4 erhalten werden:

1. $\mathbf{K_2S_4 + 2H_2O}$ kryst. aus der im Vakuum neben $CaCl_2$ konz. Lsg. in dünnen orangerothen Blättchen (Schöne) oder rothen, zirkonartigen Krystallen, auch in glänzenden, anscheinend monoklinen Prismen (Sabatier). Es scheidet sich auch aus der Lsg. mit Alk. aus. Sehr hygroskopisch, leicht in H_2O, wenig in Alk. lösl. Schmilzt beim Erhitzen und gibt bei Luftabschluss H_2O, H_2S und S ab; der Rückstand ist dunkelbraun, erkaltet heller (Schöne).

2. $\mathbf{K_2S_4 + 8H_2O}$ fällt bei Zusatz von Alk. von 80° T. zur konz. Lsg. von K_2S_4 (auch K_2S_5) als bräunlichrothes Oel. Durch absoluten Alk. wird diesem Hydrat H_2O entzogen und es bilden sich Krystalle (vielleicht vom ersten Hydrat) (Schöne).

3. Sabatier erhielt das Hydrat $\mathbf{K_2S_4 + {}^1/_2H_2O}$ als lebhaft gelbe Efflorescenz der Krystalle von $K_2S_4 + 2H_2O$ im Vakuum.

Wärmetönung bei der Bildung von K_2S_4 aus den Elementen +58300 cal. (ber.). Lösungswärme (für 1 Aeq. in 100 Thln. H_2O) bei 16° +600 cal., Umsetzungswärme bei Einwirkung von HCl + J-Lsg. +16000 cal. Lösungswärme von $K_2S + 2H_2O$ (für 1 Aeq. in $500 H_2O$) bei 12° —3750 cal., Umsetzungswärme desselben (kryst.) bei Einwirkung von HCl = J-Lsg. +12100 cal. Lösungswärme von $K_2S + {}^1/_2H_2O$ —1120 cal. bei 11,3°. H_2S zersetzt verd. Lsgn. unter S-Abscheidung; die Menge des abgeschiedenen S steigt mit der Verdünnung. Entsprechend ist die Wärmetönung bei Einwirkung von H_2S auf verd. Lsgn. positiv, während H_2S mit dem Hydrat $K_2S_4 + 2H_2O$ nur beim Erwärmen reagirt.

Kaliumpentasulfid.

Fünffach-Schwefelkalium.

K_2S_5; MG. 237,96; 100 Thle. enthalten 32,81 K, 67,19 S.

Bildung und Darstellung. Aus anderen S-Verbindungen des K beim Erhitzen mit S bis höchstens 600° (Berzelius, Schöne) entstehend. 1 Mol. K_2CO_3 wird in trockenem H_2S mit 4 At. S erhitzt; K_2S_5 sondert sich als Bodensatz ab, kann auch durch Alk. aus der Schmelze (welche noch $K_2S_2O_3$ und K_2SO_4 enthält) ausgezogen werden (Drechsel, J. pr. [2] 4. 20; Ch. C. 1871. 682). Dieselben Produkte erhält man aus KOH und überschüssigem S. Nach der ersten Methode dargestellt, dunkelgelbbraun, nach der zweiten roth. Schmelzbar, aber nur bis 600° beständig. Reagirt alkalisch, riecht nach H_2S, schmeckt bitter und alkalisch. An Metalle (z. B. Ag) gibt es 4 At. S ab (Berzelius, Vauquelin, A. ch. 6. 25). An der Luft erh., verbrennt es zu K_2SO_4 und SO_2, bei langsamer Oxydation zu $K_2S_2O_3$ unter S-Abscheidung. In einem Strome trockenen Wasserdampfes entwickelt sich viel H_2S und es bleibt ein weisser Rückstand von K_2SO_4 (Drechsel). K_2S_5 ist sehr hygroskopisch und löst sich in H_2O mit gelbbrauner Farbe (nach H. Rose, P. A. 55. 533) unter Kälteerzeugung. Die Lsg. wird auch durch Digestion der Lsgn. von K_2S bis K_2S_4 oder von KSH mit S bereitet (Berzelius, Drechsel); ferner durch Kochen von Kalilauge (auch K_2CO_3) mit S: $6KOH + 12S = 2K_2S_5 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$, sowie durch Kochen von alkoholischem KSH mit H_2S_5 (Drechsel). Lsg.

gelbbraun, nach der ersten Methode bereitet dunkelroth, schwach alkalisch, nicht ätzend. Auch in Alk. mit gelbbrauner Farbe lösl., wird aber durch Alk. von 90% T. aus der konz. Lsg. als rothes Oel gefällt (Schöne). Die Lsg. in H_2O zersetzt sich beim Kochen in Wasserstoffschwefel und $K_2S_2O_3$ (Schöne, Drechsel). H_2S und $HCl + J$ (in KJ gelöst) fällen S, ebenso CO_2; Schwefelkohlenstoff nimmt S auf (Drechsel). Mit Säuren scheidet die Lsg. in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich S aus unter H_2S-Entwickelung. Sie löst in der Wärme unter Luftabschluss noch mehr S. (Ueber weitere Reaktionen siehe besonders Drechsel l. c., sowie Gmelin-Kraut II. 1. 38).

Durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 mit S unter möglichstem Luftabschluss werden leberbraune Massen erhalten, die Schwefellebern (Hepar sulfuris salinum s. alkalinum, schon den Alchemisten des Mittelalters bekannt, von Stahl als eine Verbindung von Alkali mit S, Kali sulfuratum betrachtet). Je nach der angewandten Menge S werden verschiedene Sulfide gebildet, Nebenprodukt ist stets $K_2S_2O_3$, z. B.: $3K_2CO_5 + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3CO_2$. Ueber die Bedingungen, unter denen nur eines der Sulfide gebildet wird, siehe bei den betreffenden. Die höheren Sulfide zerfallen bei zu starkem Erhitzen der Schmelze in niedere Sulfide und S (K_2S_5 bereits bei 600°), $K_2S_2O_3$ in K_2S_5 und K_2SO_4: $4K_2S_2O_3 = 3K_2SO_4 + K_2S_5$. Durch Behandeln mit Alk. lassen sich den Schwefellebern die Sulfide entziehen. Sie werden als Arzneimittel verwendet und dienten früher zur Bereitung des Sulfur praecipitatum (durch Fällen des S mit Säuren). Vergl. Gmelin-Kraut (II. 1. 39); Graham-Otto (III. 1884. 245); Berzelius (auch A. ch. 20. 49); Mitscherlich, Schöne, Kemper (A. Ph. [3] 1. 479).

Die Konstitution der Polysulfide behandeln: Geuther (Lehrb. 1870); H. Böttger (A. 223. 343; Ch. C. 1884. 601); Drechsel (J. pr. [2] 4. 20); Spring und Dimarteau (Bl. [3] 1. 311; Ch. C. 1889. 1, 502); letztere fassen die höheren Sulfide (K_2S_2 etc.) auf Grund mehrerer Reaktionen (mit Kaliumsulfit, Aethyljodid, Hg) und physikalischer Eigenschaften (Verhalten bei der Dialyse) als Lsgn. von S in K_2S auf, deren Gehalt mit der T. variirt nach: $S_t = S_0(1 + 0{,}000956t + 0{,}00000193t^2)$ [S_t die bei t° gelöste Menge S, S_0 bei 0° gelöste Menge]. Indessen ist K_2S_2 noch doppelter Umsetzung ohne Abscheidung von S fähig, z. B. mit Aethyljodid unter Bildung von Aethyldisulfid [$(C_2H_5)_2S_2$]. Siehe auch Berthelot (C. r. 146; Ch. C. 1883. 147).

Kaliumsulfit.

K_2SO_3; MG. 157,92; 100 Thle. enthalten 49,43 K, 20,25 S, 30,32 O.

Bildung und Darstellung. Des H_2O-freien Salzes: Man löst 100 g KOH in 200 ccm luftfreiem H_2O, sättigt mit SO_2, fügt noch 100 g KOH, in möglichst wenig H_2O gelöst, zu und lässt im Vakuum oder in N-Atmosphäre verdunsten. Ferner entsteht es aus dem folgenden Hydrat ($K_2SO_3 + H_2O$) beim Erhitzen bis auf 120° (Ber-

thelot). Kryst. in kleinen, hexagonalen Prismen. An der Luft zerfliesslich, in heissem H_2O weniger lösl. als in kaltem; die verd. Lsg. oxydirt sich leicht. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +136300 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 1. 75; Ch. C. 1883. 145). Lösungswärme bei 18° —1750 cal. (Bernhardi, N. Tr. 9. 2, 14; Hartog, C. r. 109. 179; Ch. C. 1889. 2, 397; Amer. Journ. of Pharm. 20. 3; Rep. Pharm. 1. 174; Ch. C. 1890. 2, 200).

$K_2SO_3 + H_2O$. Man versetzt die Lsg. des vorigen oder des Hydrates $K_2SO_3 + 2H_2O$ mit Ae. (Danson, Soc. 2. 205; A. 72. 228; J. 1849. 248); das Hydrat fällt als krystallinischer Niederschlag (?). $K_2S_2O_5$ Kaliumpyrosulfit, -metasulfit) wird in H_2O gelöst und durch eine äquivalente Menge von KOH ges.; nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen kryst. es. Verliert sein H_2O unterhalb 120°. Lösungswärme von $K_2SO_3 + H_2O$ bei 12° 550 cal. (Berthelot, l. c.).

$K_2SO_3 + 2H_2O$. SO_2 wird in eine verd. wässerige Lsg. von K_2CO_3 geleitet, bis alle CO_2 ausgetrieben ist, und die Lsg. neben H_2SO_4 verdunstet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade entsteht ein wässeriger Krytallbrei (Muspratt, A. 50. 261). Schiefe, rhombische Octaëder von stark alkalischer Reaktion, bitter. Wird an der Luft undurchsichtig unter Oxydation zu K_2SO_4. Wird von 1 Thl. kaltem H_2O gelöst, noch leichter lösl. ist es in heissem H_2O (Fourcroy und Vauquelin, A. ch. 24. 254). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g 0,285; Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A) 45,1 (Raoult, C. r. 98. 510). Neutralisationswärme von SO_2 (gelöst) und 2KOH (gelöst) bei 13° +15920 cal. Lösungswärme +720 cal. (Berthelot).

Alle Hydrate verlieren beim Erhitzen (bis 120°) das H_2O unter Aufblähen; das hierbei entstandene H_2O-freie Salz zersetzt sich bei Ausschluss der Luft (in einer N-Atmosphäre) erst oberhalb 450° nach der Gleichung: $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$ (Röhrig, J. pr. 145. 219; Berthelot l. c.). Nur bei Luftzutritt wird SO_2 entwickelt. K_2SO_3 wird durch HCl theilweise in $KHSO_3$ und KCl zerlegt; die Wärmetönung ist beim Zusammenwirken von 2 Mol. K_2SO_3 und 2 Mol. HCl —1800 cal., von 2 Mol. K_2SO_3 und 9 Mol. HCl —2400 cal. (in Folge theilweiser Zersetzung von $KHSO_3$, Berthelot).

Saures Kaliumsulfit $KHSO_3$ wird als weisse Krystallmasse erhalten, wenn man eine konz. Lsg. von K_2CO_3 mit SO_2 übersättigt und mit absolutem Alk. vermischt. Kryst. monoklin, Habitus prismatisch (Marignac, A. Min. [5] 12. 32; J. 1857. 118). Reagirt neutral, schmeckt nach SO_2 und entwickelt an der Luft langsam dieses Gas, ebenso verhält sich die wässerige Lsg. beim Durchleiten indifferenter Gase (Muspratt, Rammelsberg, P. A. 67. 245; Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86). Bei 190° zersetzt sich das Salz unter Abgabe von H_2O und SO_2 nach der Gleichung: $6KHSO_3 = K_2S_2O_3 + 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$. Bei höherer T. zerlegt sich das Thiosulfat in Sulfat und Polysulfid, und die Reaktion wird alkalisch (Geuther, A. 224. 218; B. 17. 403c). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g (in 100 g H_2O) 0,270°. Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) 32,5 (Raoult, C. r. 98. 510). Neutralisationswärme von 1 Mol. SO_2 (in H_2O gelöst) und 1 Mol. KOH (gelöst) bei 13° +16600 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 1. 75).

Kaliumpyrosulfit, Kaliumdisulfit $K_2S_2O_5$ entsteht, wenn man eine konz. Lsg. von K_2CO_3 in der Siedehitze (auch bei niederer T., Berthelot) mit SO_2 sättigt, bis alle CO_2 ausgetrieben ist und die Lsg. sich grünlich färbt; beim Erkalten und Verdunsten über H_2SO_4 setzen sich harte, körnige Krystalle ab (Muspratt, A. 50. 261). Statt K_2CO_3 kann man auch $KHCO_3$, KOH oder eine mit $Ca(OH)_2$ versetzte K_2SO_4-Lsg. (technische Methode, Bocke und Roberts, B. 20. 29c; Ch. C. 1887. 320) verwenden. Kryst. im monoklinen System, Habitus tafelförmig (Marignac, A. Min. [5] 12. 32). Geschmack salzig. In H_2O langsam lösl., in Alk. wlösl., unlösl. in Ae. Luftbeständig, verliert aber gepulvert im Vakuum SO_2 und geht in K_2SO_3 über (Röhrig, J. pr. 145. 219). Es zersetzt sich erst in Dunkelrothglut nach der Gleichung: $2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2 + S$. Nach Berthelot existiren zwei Modifikationen dieses Salzes, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden: 1. das gewöhnliche, Kaliumdisulfit, und 2. Kaliummetasulfit (vielleicht ein Polymeres des ersten), aus der mit KOH versetzten Lsg. des ersten bei Erhitzen auf 100° gebildet. Wärmetönung bei der Bildung von Disulfit: $2SO_2$ (gelöst) $+ K_2O$ (gelöst) $= K_2S_2O_5$ (gelöst) bei 13° +16600 cal., von Metasulfit (aus den gleichen Lsgn.) +19200 cal. Beim Lösen von Disulfit in verd. Kalilauge bei 13° werden 15200 cal. frei, von Metasulfit 12700 cal.; bei der Bildung des letzteren aus den Elementen 184700 cal. (C. r. 96. 208; Ch. C. 1883. 162).

Findet in der Farbentechnik Verwendung, auch in der Brauerei als Zusatz zur Würze und Maische.

Kaliumsulfat.

Normales oder neutrales Kaliumsulfat. Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum.

K_2SO_4; MG. 173,88; 100 Thle. enthalten 44,89 K, 18,39 S, 36,72 O.

Geschichtliches. Schon im 14. Jahrh. kannte man dieses Salz, das zuerst aus den Rückständen bei der Scheidewasserbereitung (aus KNO_3 und H_2SO_4), später durch Zersetzen von Weinsteinsalz (K_2CO_3) mit H_2SO_4 gewonnen wurde. Die Entstehung aus KOH und H_2SO_4 war bereits Glauber und Boyle bekannt.

Vorkommen. Als K_2SO_4 nur in Laven (Vesuv) als Glaserit (Dana, Syst. of Min. 5. Aufl. 615), im Meerwasser (nur ca. 0,15 %), in Salzsoolen; hauptsächlich aber als Doppelsalz mit $MgSO_4$ und $MgCl_2$: Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$), Schönit ($K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$), ferner im Polyhalit ($K_2SO_4, MgSO_4, 2CaSO_4, 2H_2O$), Krugit ($K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4, 2H_2O$) etc. (vergl. S. 2).

Bildung. 1. Kalilauge vereinigt sich sehr heftig mit H_2SO_4, zuweilen unter Lichtentwickelung. — 2. H_2SO_4 zersetzt K-Salze bei gewöhnlicher oder höherer T. unter Bildung von K_2SO_4. Gewöhnlich (bei niederer oder mittlerer T.) bildet sich $KHSO_4$, das saure Salz, leichter;

bei höherer T. K_2SO_4 allein; dagegen wird kryst. KCl nur durch verd. H_2SO_4 (40° Bé.) in K_2SO_4 übergeführt (Balard, Bl. soc. d'encourag. **1865.** 571). — 3. Aus den natürlich vorkommenden Doppelsalzen kann nach verschiedenen Methoden K_2SO_4 abgeschieden oder durch Doppelzersetzung mit Sulfaten (z. B. $MgSO_4$) erhalten werden.

Darstellung. Unter Anwendung von H_2SO_4 wurde es früher fast ausschliesslich gewonnen, so als Nebenprodukt bei der Darstellung von HNO_3, der Pottaschereinigung und auch gegenwärtig noch bei der Verarbeitung der Stassfurter Salze (Chloride). (Die Methoden, um KCl in K_2SO_4 überzuführen, entsprechen genau den für die Sulfatbereitung aus NaCl angewendeten Verfahren (siehe Leblanc-Prozess bei der Sodafabrikation). Aus Vareclaugen und den Mutterlaugen von der NaCl-Gewinnung aus Meerwasser wird es durch Verdampfen und Krystallisirenlassen gewonnen. Zur Darstellung aus Feldspath werden 2 Thle. desselben mit 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Gips heftig geglüht und die Schmelze mit heissem H_2O ausgelaugt; es scheidet sich zuerst Gips, dann K_2SO_4 ab (Tilgham, Graham-Otto III. **1884.** 122).

Die Gewinnung von K_2SO_4 aus den Stassfurter Salzen durch Abscheidung oder doppelte Umsetzung ist erst in neuerer Zeit lohnend geworden. Das in Stassfurt produzirte sulfathaltige Rohsalz besteht vorwiegend aus Kainit, Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), Schönit, die durch Carnallit, Sylvin etc. stark verunreinigt sind; verhältnissmässig rein findet sich Kieserit, nur mit wenig NaCl und Carnallit vermischt. Roher Kieserit kann einem Aufbereitungsverfahren unterworfen werden: Man löst das Salz in H_2O; es setzt sich das spezifisch schwere $MgSO_4$, gemischt mit NaCl ab, dem durch H_2O oder dünne Laugen (Waschlaugen) das NaCl entzogen wird; Kieserit bleibt als stärkemehlartiges Pulver zurück (Grüneberg). Die Mehrzahl der Darstellungsweisen von K_2SO_4 aus diesen Salzen beruht auf folgenden Reaktionen: $MgSO_4$ wird durch KCl in heisser Lsg. leicht in künstlichen Schönit ($K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$) übergeführt. Schönit wird durch KCl-Lsg. unter bestimmten Bedingungen in K_2SO_4 und $MgCl_2$ zersetzt. — Aus Kieserit K_2SO_4 darzustellen, wurde zuerst von Grüneberg (B. **14.** 1179) versucht. Durch Lösen eines Gemisches von 1 Aeq. KCl und 2 Aeqn. $MgSO_4$ wird, wie eben angegeben, kryst. Schönit bereitet und dieser, mit 1 Aeq. KCl gemengt, bei hoher T. oder unter Druck zersetzt: $K_2SO_4 + MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2$, KCl (Carnallit). Schmidtborn lässt die heisse Lauge von Schönit oder $MgSO_4$ auf trockenes KCl einwirken, dagegen zersetzt Michels kryst. Schönit durch kaltges. KCl-Lsg. Statt des KCl kann man auch Carnallit in dem entsprechenden Aequivalentverhältniss anwenden, erhöht allerdings dadurch den Gehalt der Lsgn. und Krystallen an Cl-Verbindungen, welche durch systematisches Auslaugen entfernt werden müssen (Grüneberg). Zur Gewinnung von K_2SO_4 aus Kainit und den anderen Sulfat enthaltenden Doppelsalzen sind zahlreiche Verfahren angegeben worden. Aus reinem Kainit lassen sich die Cl-Verbindungen durch längeres Liegen an feuchter Luft oder besser durch einen Strom heissen Wasserdampfes in Lsg. bringen, und es bleibt Schönit im kryst. Zustande zurück (Borsche und Brünjes). Gewöhnlich aber ist der Kainit ausserordentlich unrein, namentlich stark mit Carnallit und Sylvin vermengt. Borsche (B. **11.** 1851) gewinnt

aus solchem Material durch successive Behandlung mit kaltem oder mässig erwärmtem H_2O oder Waschlaugen und darauffolgendes Eindampfen ziemlich reines K_2SO_4. Die Wechselzersetzung des KCl mit $MgSO_4$ wird durch die Anwesenheit von $MgSO_4$ gehindert; deswegen setzt Brünjes (B. 11. 259) der Lsg. Alk. zu, welcher K_2SO_4 (gemischt mit wenig KCl) sogleich nach der Entstehung niederschlägt und darauf durch Abdestilliren wieder gewonnen wird. Dupré und Hake (B. 13. 210) behandeln feingemahlenen Kainit mit $MgSO_4$-Lsg. und erhalten aus den Laugen eine allerdings ziemlich unreine Krystallisation von Schönit. Diese wird mit Kalk gemischt, calcinirt und ausgelaugt: $K_2SO_4, MgSO_4 + CaO = K_2SO_4 + MgO + CaSO_4$. Auch Kainit selbst kann mit günstigem Erfolge dieser Calcination unterworfen werden. (Hieran schliessen sich die Verfahren von Böckel [B. 14. 2076] und E. Meyer [B. 15. 1594]). Aus hauptsächlich chloridhaltigen Rohsalzen (Carnallit etc.) erhält man nach Hake (B. 13. 940) durch Mischen der Lsg. mit Gips und Kieserit in H_2O unlösliches $2(KCl + MgCl_2) + MgSO_4 + CaSO_4 = (K_2SO_4 + CaSO_4) + 3MgCl_2$. Wird dies calcinirt und durch siedendes H_2O zerlegt, so geht K_2SO_4 in Lsg. — Dupré (Ch. C. 1893. [2] 509) benutzt zur Trennung der K- von den Mg-Verbindungen NH_3, das bei mehrmaligem Einleiten in die Lsg. zuerst $Mg(OH)_2$ fällt, dann aber das noch gelöste Mg in Lsg. hält, so dass sich beim Krystallisiren nur die K-Verbindungen ausscheiden. Der NH_3-Gehalt der Lsg. wird durch Erhitzen mit dem ausgefällten $Mg(OH)_2$ wieder gewonnen.

Bemerkenswerth sind noch folgende Methoden, aus Schönit (nach einem der oben genannten Verfahren bereitet) K_2SO_4 darzustellen. Nach Precht (B. 14. 2429) wird Schönit durch Glühen mit Kohle theilweise in K_2S, K_2S_2 und MgO zerlegt, während SO_2 entweicht. K_2S wirkt bei Glühhitze auf das Doppelsalz ein und zerlegt es in K_2SO_4, MgO und SO_2 oder H_2S. Man laugt dann mit heissem H_2O aus und lässt erkalten, K_2SO_4 kryst., während K_2S in Lsg. bleibt. Wendet man eine geringe Menge Kohle an, 1 At. auf 2 Mol. Schönit, so erhält man K_2SO_4 direkt, indem die Bildung von K_2S vermieden wird: $2K_2Mg(SO_4)_2 + C = 2K_2SO_4 + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$. H_2O zieht K_2SO_4 aus (Schwarz, D. 219. 353; B. 18. 201c). Müller (B. 18. 464c und 675c) schmilzt ein Gemenge von KCl, $MgSO_4$ (oder Schönit) und Fe_2O_3 (Pyrit-Abbrände) zusammen; es entsteht K_2SO_4 und eine in K_2SO_4-Lsg. unlösliche Mg-Fe-Verbindung. Zur Darstellung aus KCl (Sylvin) geben Schmidtborn und Darves an (B. 20. 268c), ges. Lsgn. von $(NH_4)_2SO_4$ (das sehr wohlfeil) und KCl in äquivalenten Mengen zu mischen, oder festes KCl zur heissen Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ oder umgekehrt dieses in fester Form zur heissen KCl-Lsg. zu geben. In allen Fällen scheidet sich sofort der grösste Theil von K_2SO_4 als Schlamm ab, beim Eindampfen der Rest, endlich beim Abkühlen NH_4Cl.

Eigenschaften. Kleine, harte, farblose Krystalle des rhombischen Systems, sechsseitige Pyramiden oder Prismen. Zuweilen kommen auch rhomboëdrische Formen vor (Mitscherlich, P. A. 18. 169; 58. 468; Rammelsberg, Neueste Forschungen 1857. 34; Gmelin-Kraut II. 1. 45). SG. nach:

Karsten	Filhol	Watson	Penny	Stolba
2,6232	2,625	2,636	2,644	2,645 bei 16°

Favre u. Valson Schiff	Schröder	Joule u. Playfair	Kopp	Retgers
2,653 bei 21,8°	2,658 bei 3,9°	2,656 bei 3,9°	2,662	2,666 bei 20°

Geschmack schwach salzig-bitter. S. 1073° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443). Verflüchtigt sich bei längerem Erhitzen über der Gasflamme in weissen, nicht alkalischen Dämpfen (Boussingault, A. ch. [4] 12. 427; J. 1867. 151). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Flamme (bei etwa 2300°) 0,127 (die von NaCl = 1 gesetzt) (Bunsen, A. 138. 363). An der Luft zieht es sehr allmählich H_2O an und zerfliesst zuletzt (Mulder, Scheik. Verh. 1864. 271).

Löslichkeit bei verschiedenen Tn.:

Mulder (Scheik. Verh. 1864. 49)				Andreä (J. pr. 137. 471) nach zwei Methoden bestimmt					
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	8,46	55	16,8	0,05	7,360	40,03	14,763	0,05	7,366
5	9,1	60	17,8	4,32	8,156	40,10	14,788	11,15	9,430
10	9,7	65	18,8	11,41	9,487	49,98	16,507	18,75	10,882
15	10,3	70	19,8	18,38	10,815	50,15	16,535	39,88	14,739
20	10,9	75	20,8	19,95	11,107	50,38	16,550	50,41	16,542
25	11,6	80	21,8	20,00	11,114	59,96	18,156		
30	12,3	85	22,8	20,10	11,121	59,94	18,163		
35	13,1	90	23,9	29,88	12,948	69,86	19,724		
40	14,0	95	25,0	30,00	12,972	69,88	19,732		
45	14,9	100	26,2	30,14	12,987				
50	15,8								

Die Löslichkeitskurve, deren Gleichung: $s = 9,219 + 0,19404 (t-10) - 0,0003083 (t-10)^2$, besteht aus zwei Theilen, von denen der erste (zwischen $t = 0$ und 10) die konvexe Seite, der zweite (zwischen $t = 10$ und 70) die konkave Seite der t-Achse zuwendet.

Löslichkeit bei 0° 8,36 (Gay-Lussac, A. ch. 11. 300), 8,5 (Gerardin), 7,31 (Möller, P. A. 117. 386). Nordenskjöld (P. A. 131. 314) berechnete die folgende (logarithmische) Löslichkeitskurve: $\log S = -1,1061 + 0,8117 \left(\frac{t}{100}\right) - 0,3245 \left(\frac{t}{100}\right)^2$.

Sied. der ges. Lsg. nach:

Gay-Lussac	Griffith	Mulder	Kremers (P. A. 99. 43; J. 1856. 275)	
101,5	101,7	102,25	103°	Prozentgehalt derselben:
26,33	—	26,75	—	

SG. der Lsgn. mit:

1	2	3	4	5	6	7	8	9% K_2SO_4
1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,0750 bei 15°

(Gerlach, Fr. 8. 287).

Andere Bestimmungen siehe bei Kremers (P. A. 96. 92; J. 1855. 295; Struve, Z. [2] 5. 323; Gmelin-Kraut, II. 1. 46). Für Lsgn.

schwacher Konzentration, mit bis zu 2,5% K_2SO_4, gilt zwischen dem SG. der Lsg. und dem des reinen H_2O bei gleicher T. die Beziehungsgleichung: $D_t = d_t + 0{,}00816\, p$ (D_t = SG. der Lsg., d_t = SG. des reinen H_2O, p = Prozentgehalt an Salz) (Mac-Gregor, Ch. N. **62**. 223, 232; Ch. C. **1890**. [2] 939). Ueber Volumveränderungen der Lsgn. beim Erwärmen siehe Kremers (P. A. **114**. 41; J. **1861**. 60). In absolutem Alk. unlösl., in wässerigem Alk. steigt die Löslichkeit proportional der T. (Gerardin, A. ch. [4] **5**. 147; J. **1865**. 64). Löslichkeit in Alk. von:

10	20	30	40	Gewichtsprozent
3,9	1,46	0,55	0,21	bei 15°

(Schiff, A. **118**. 362; J. **1861**. 87).

Auch in Glycerin etwas lösl. (Vogel, N. Repert. Pharm. **16**. 557; J. **1867**. 191). In Kalilauge vom SG. 1,35 unlösl. (Liebig, A. **11**. 262), schwierig lösl. in Kaliumacetatlsg. (Stromeyer). Von allen K-Salzen am wenigsten in NH_3-Flüss. lösl. (Giraud, Bl. **43**. 552; B. **18**. 427c; Ch. C. **1885**. 529). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,201° (Rüdorff, P. A. **116**. 55; J. **1862**. 20), 0,224° (de Coppet, A. ch. [4] **24**. 535; auch Raoult, C. r. **98**. 510); nach letzerem die Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A.) = 39,0. 12 Thle. mit 100 Thln. H_2O erniedrigen die T. um 3,0° (Rüdorff, P. A. **136**. 276; B. **2**. 68). Gefrierpunkt der ges. Lsg. 1,9°; eine Mischung von 10 Thln. Salz mit 100 Thln. Schnee nimmt dieselbe T. an (Rüdorff, P. A. **122**. 337; J. **1864**. 97).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}248$; Molekularrefraktion: $\mu.M = 43{,}1$ (Doumer, C. r. **110**. 41).

Spez. Wärme von K_2SO_4 = 0,196 zwischen 13 und 45° (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289); 0,19011 zwischen 15 und 98° (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129; P. A. **53**. 60, 243). Spez. Wärme der Lsg. ($K_2SO_4 + 200H_2O$) = 0,940 bei 18° (J. Thomsen, P. A. **142**. 337), für Lsgn. von 1 Aequivalent Salz in

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
	0,9155	0,8965	0,9434	zwischen 18 u. 23°
Mol.-Wärme	914	1770	3560	
Spez. Wärme	0,9155	0,9020	0,9463	zwischen 19 u. 52°
Mol.-Wärme	914	1781	3571	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] **55**. 113; Ch. C. **1876**. 290).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +344640 cal. (J. Thomsen), +342200 cal. (Berthelot), aus K_2, O_2, SO_2 +273510 cal. (J. Thomsen), der Lsg. aus K_2, O, SO_3 +195850 cal. (J. Thomsen). Neutralisationswärme von K_2O (gelöst) und H_2SO_4 (gelöst) +31290 cal. (J. Thomsen), +31420 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 106), von 2KOH (fest) + H_2SO_4 (fest) zu K_2SO_4 (fest) + H_2O (fest) +81400 cal. (Berthelot). Lösungswärme: —6380 cal. (J. Thomsen) bei 18°; —6040 cal. (Berthelot), —6040 bis —6290 cal. (Pickering, Ch. N. **1885**. 98; B. **18**. 45c). Wärmetönung beim Mischen von K_2SO_4-Lsg. (1 Mol. in 200 Mol. H_2O) mit 1 Mol. SO_3 (1 Mol. in 200 Mol. H_2O) —1650 cal., desgl. mit 2 Mol. SO_3 (1 Mol. in 200 Mol. H_2O) —2220 cal. (J. Thomsen).

Beim Erhitzen und selbst Glühen sehr beständig (s. oben). Beim Glühen im H-Strom wird es reduzirt, bei 500° entsteht ein Gemenge von KOH und KSH (letzteres zerlegt sich sofort in K_2S und H_2S), ausserdem wenig rothes Kaliumpolysulfid; Schwieriger ist die Reduktion durch CO, wobei einfach K_2S und CO_2 entsteht: $K_2SO_4 + 4CO = K_2S + 4CO_2$ (Reaktionswärme 16,6 Cal.). Reine Kohle wirkt ebenso, aber in O-freier Atmosphäre nur bei der höchsten T. (Berthelot, A. ch. [6] **21.** 397). Durch feinvertheiltes Fe wird es beim Rothglühen in K_2O, Fe_2O_3 und FeS (d'Heureuse, P. A. **75.** 255; J. **1847/48.** 372), beim Glühen mit NH_4Cl (5 bis 8 Thle.) in KCl verwandelt (H. Rose, P. A. **74.** 568; Nicholson, Ch. N. **26.** 147; Ch. C. **1872.** 726). Starke Säuren (HCl etc.) entziehen die Hälfte des KOH und $KHSO_4$ entsteht (Kane, A. **19.** 1). Trockene HCl treibt bei einer T. über 100° H_2SO_4 aus; die Umwandlung ist bereits vor Beginn der Rothglut vollständig (Heusgen, B. **9.** 1671; siehe auch Prescott, Ch. N. **36.** 178; Ch. C. **1878.** 2). Das gepulverte Salz absorbirt den Dampf von SO_3 sehr langsam und entlässt ihn wieder beim Erhitzen (H. Rose, P. A. **38.** 122). Die Lsg. zersetzt sich durch Elektrolyse nach der Gleichung: $K_2SO_4 = 2K + O + SO_3$, bei längerer Stromdauer wird auch das entstehende KOH und H_2SO_4 elektrolytisch zerlegt (unter Entwickelung von H und O) (Bourgoin, Bl. [2] **12.** 435; J. **1869.** 151).

$K_2SO_4 + H_2O$ scheidet sich aus der Lsg. ab, welche neben K_2SO_4 auch Kaliumphenylsulfit (benzolsulfosaures Kali $C_6H_5SO_3K$) enthält. Gelbe, sehr harte Kryst., von denen des K_2SO_4 ganz verschieden; können aus siedendem H_2O umkryst. werden und scheiden sich in grossen Blättern ab, die beim Erhitzen dekrepitiren (Ogier, C. r. **82.** 1058; B. **9.** 732).

Anwendung. Namentlich bei der Pottaschebereitung nach dem Leblanc-Verfahren, bei der Alaun- und Glasfabrikation, dient auch als Medikament.

Saures Kaliumsulfat $KHSO_4$; 100 Thle. enthalten 28,73 K, 0,74 H, 23,54 S, 46,99 O. Zuerst von Rouelle 1754 aus K_2SO_4 dargestellt. Kommt in der Natur als Minesit (vulkanisches Produkt) vor (bei Neapel in seidenartigen Fasern) (Scacchi, J. pr. **55.** 54; Dana's Syst. 5. Aufl. 615). Bildung und Darstellung: Beim Abdampfen der Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4 in 1,5 oder mehr Mol. H_2SO_4 hinterbleibt eine Salzmasse, die sich um so schneller in eine Flüss. und Krystalle von $KHSO_4$ verwandelt, je grösser die H_2SO_4-Menge ist. Aus der Lsg. von 1 Mol. K_2SO_4 in weniger als 1 Mol. H_2SO_4 kryst. K_2SO_4, die Mutterlauge enthält Kaliumpyrosulfat ($K_2S_2O_7$), das auch in der Mutterlauge von $KHSO_4$ sich findet, und zwar in um so grösserer Menge, je kleiner das Verhältniss der angewendeten H_2SO_4 zu K_2SO_4 (Jacquelain, A. ch. **70.** 311; Gmelin-Kraut II. **1.** 48). Bei Dest. von gleichen Mol. KNO_3 und H_2SO_4 verbleibt ein Rückstand von $KHSO_4$ (Geiger, Mag. Pharm. 9. 251). Tschermak erhielt es durch Mischen von alkoholischem KOH mit H_2SO_4 und Eindampfen. — Eigenschaften: Kryst. nach Jacquelain in Rhomboëdern vom SG. 2,163, bei 197° schmelzend, nach Marignac (A. Min. [5] 9. 6) rhombisch,

Habitus tafelförmig, mit dem SG. 2,478 (Joule und Playfair), 2,305 (Schröder, Dichtigkeitsmessung, Heidelbg. 1873). S. 315,5° (Joule und Playfair), 200° (Mitscherlich), 210° (C. Schultz), geschmolzen ein wasserhelles Oel, das zu einer durchscheinenden, harten, weissen Masse erstarrt. Geschmack sehr sauer, ebenso die Reaktion. 1,07 Thle. lösen sich bei:

	0	20	40	100°	
in	2,95	2,08	1,59	0,88	Thle. H_2O

(Kremers, P. A. **92.** 497; J. **1855.** 294).

Sied. der ges. Lsg. bei 105° (Griffith), 108° (Kremers).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g $KHSO_4$ in 100 g $H_2O = 0{,}334°$, demnach die Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 34,8 (Raoult, C. r. **98.** 510). Spez. Wärme zwischen 19 und 51° 0,244 (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289). Wärmetönung bei der Bildung aus K, H, O_2, SO_2 +206020 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236), Neutralisationswärme von H_2SO_4 (fest) + KOH (fest) zu $KHSO_4$ (fest) + H_2O (fest) +48200 cal., von H_2SO_4 (gelöst) + KOH (gelöst) zu $KHSO_4$ (gelöst) + H_2O (flüss.) +14600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 106, 130). Bei der Bildung aus K_2SO_4, H_2SO_3 werden +16640 cal. (J. Thomsen), +15200 cal. (?) (Berthelot) frei. Lösungswärme —3910 cal. für das Verhältniss $KHSO_4 + 20H_2O$, —3970 cal. ($KHSO_4 + 50H_2O$), —3940 cal. ($KHSO_4 + 100H_2O$), —3800 cal. ($KHSO_4 + 200H_2O$), —3530 cal. ($KHSO_4 + 400H_2O$), —3140 cal. ($KHSO_4 + 800H_2O$). Die Verdünnungswärme ist also von dem Verhältniss $KHSO_4 + 50H_2O$ an positiv (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 92; Berthelot).

Das Salz zersetzt sich erst bei Glühhitze unter Entwickelung von H_2SO_4, SO_2 und O; der Rückstand besteht aus K_2SO_4. Es verbindet sich im geschmolzenen Zustande mit vielen Salzen zu Doppelsalzen, wobei deren Säure ausgetrieben wird (mit NaCl entwickelt es HCl, mit $MgSO_4$, $ZnSO_4$ etc. H_2SO_4 (Gay-Lussac, Mitscherlich, P. A. **18.** 152, 173). Durch Kohlenoxyd (CO) wird es in der Glühhitze zu K_2S reduzirt, CO_2 und SO_2 entweichen (Stammer, P. A. **82.** 135; J. **1851.** 307). Die Lsg. in H_2O (kaltem und warmem) zersetzt sich um so stärker, je grösser die Verdünnung (bis zu einer gewissen Grenze), K_2SO_4 scheidet sich ab und es bleibt freie H_2SO_4 in der Flüss. Die Kryst. werden daher durch kaltes H_2O getrübt; ebenso wirkt kochender Alk. (Geiger, Mag. Pharm. **9.** 251; Graham, Phil. Mag. J. **6.** 331).

H. Rose stellte ein Hydrat $KHSO_4 + H_2O$ dar durch Lösen von $KHSO_4$ in so viel H_2O, dass ein Theil des Salzes ungelöst bleibt, und Filtriren in der Hitze; beim Erkaltenlassen der Lsg. hinterbleibt eine talgartige, grobkrystallinische Masse von der oben genannten Zusammensetzung. Die Lsg. in H_2O zersetzt sich in dreiviertelgesättigtes Salz [$K_3H(SO_4)_2$, s. dieses] und H_2SO_4 (P. A. **82.** 549; J. **1851.** 300). Verwendung: Wegen der Eigenschaft, in höherer T. H_2SO_4 abzugeben, dient $KHSO_4$ in der Analyse zum Aufschliessen solcher Mineralien, welche von gewöhnlicher H_2SO_4 bei deren Sied. noch nicht angegriffen werden.

Dreiviertelgesättigtes Kaliumsulfat $K_3H(SO_4)_2$. Wird $KHSO_4$ in H_2O gelöst und eingedampft, so kryst. nacheinander K_2SO_4, dieses Salz und $KHSO_4$. Monokline, scheinbar rhomboëdrische Kryst. (Marignac,

A. Min. [5] 9. 7; J. **1856**. 320). Das gleiche Salz erhielt in kryst. Krusten H. Rose aus der Lsg. von $KHSO_4 + H_2O$ (P. A. **82**. 549; J. **1851**. 300).

Zweidrittelgesättigtes Kaliumsulfat $K_4H_2(SO_4)_3$. Aus der Lsg. von K_2SO_4 in H_2O-haltiger H_2SO_4 kryst. oft asbestartige Fäden dieses Salzes aus (Philipps, Phil. Mag. Ann. **1**. 429). Berthelot erhielt ein ähnliches Salz: $4K_2O,7SO_3,3H_2O$ durch Auflösen von K_2SO_4 in 1 bis 1½ Mol. H_2SO_4 als feine Nadeln, welche durch überschüssige Säure in das viertelges. Salz übergeführt werden (A. ch. [4] **30**. 442; siehe auch Gmelin-Kraut II. **1**. 47).

Viertelgesättigtes Kaliumsulfat $KH_3(SO_4)_2$. Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. K_2SO_4 mit nicht ganz 3 Mol. H_2SO_4 entsteht ein fester Krystallkuchen. Eine Probe davon, in eine Lsg. gebracht, die aus 1 Thl. K_2SO_4 und etwa 5 Thln. H_2SO_4 besteht, bewirkt darin Kryst. von langen, farblosen, glänzenden Säulen des Salzes (unter T.-Steigerung von 24 auf 50°). S. 95° (C. Schultz-Sellack, P. A. **133**. 137; J. **1868**. 153). Lescouer beschreibt ein Salz:

Kaliumquadrisulfat $K_2S_4O_{13},6H_2O(K_2O,4SO_3,6H_2O)$ (Lescouer) durch Auflösen von K_2SO_4 in heissem Vitriolöl erhalten. Grosse perlglänzende Blätter, bei 61° schmelzend; verlieren bei 235° H_2O und werden beim Auflösen in H_2O zersetzt (C. r. **78**. 1044; B. **7**. 653).

Kaliumchlorosulfat (?). Wasserfreier Dampf von SO_3 wird von gepulvertem KCl beim starken Abkühlen reichlich absorbirt; das Produkt ist eine durchscheinende, harte Masse, die bei H_2O-Zusatz heftig HCl, beim Erhitzen Cl und SO_2 (gleiche Volumina) entwickelt und einen Rückstand von Kalium(pyro?)sulfat hinterlässt (H. Rose, P. A. **28**. 120). C. Schultz-Sellack fand für eine, nach dem angegebenen Verfahren bereitete körnig-krystallinische Masse die Zusammensetzung annähernd zu $KCl,8SO_3$ (B. **4**. 113). Williamson (Soc. **10**. 97; J. **1857**. 440) und Schiff (A. **126**. 167; J. **1863**. 119) bezeichnen diese Verbindung als Kaliumchlorosulfat. Beim Zusammenschmelzen mit $KHSO_4$ wird sie in HCl und Kaliumpyrosulfat zerlegt: $KSO_3Cl + KHSO_4 = HCl + K_2S_2O_7$. Wie KCl reagiren auch die Fl-, Br- und J-Metalle, aber letztere unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Br und J (C. Schultz-Sellack l. c.).

Kaliumjodatsulfat. Beim Erhitzen von KJO_3 mit überschüssiger verd. H_2SO_4 und Verdunsten bei 25° erhält man Kryst. von dreifachjodsaurem Kali $[KH_2(JO_3)_3]$, aus der Mutterlauge Kaliumjodatsulfat. Zusammensetzung und Krystallform wurden verschieden gefunden. Die Kryst. von Serullas (A. ch. **43**. 117; P. A. **18**. 97) hatten die Zusammensetzung $K_2O,2J_2O_5,K_2O,2SO_3$, aus deren wässeriger Lsg. KHJ_2O_6 und $KHSO_4$ krystallisirten (siehe auch Millon, A. ch. [3] 9. 410; Berzelius, J. B. **24**. 174). Rammelsberg fand: $K_2O,2J_2O_5$, $4(K_2O,2SO_3)$, neuerdings auch: $7K_2O,2H_2O,3J_2O_5,12SO_3$ (P. A. **97**. 96; J. **1856**. 299; Chem. Abh. **1888**. 32). Marignac erhielt prismatische Kryst. (des monoklinen Systems) von der Zusammensetzung: $KJO_3,KHSO_4$ (A. Min. [5] 9. 47; J. **1856**. 299). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. **1**. 67). Blomstrand (J. pr. **148**. 317) erhielt kürzlich aus einer Lsg., enthaltend 1 Mol. Kaliumpyrosulfat und 1½ Mol. Kaliumjodat, glänzende prismatische Kryst., die nach der chemischen Zu-

sammensetzung und den krystallographischen Eigenschaften mit den von Marignac erhaltenen identisch waren.

Kaliumdijodosulfat $K_2SO_3J_2$ entsteht bei Einwirkung von J oder J-Stärke auf Kaliumsulfit. Ferner siehe Gmelin-Kraut I. 2. 558 bei NH_4-Salz. Sechsseitige Säulen, isomorph mit K_2SO_4, an der Luft und im Lichte leicht zersetzlich. In J, 14 Thln. H_2O von 15° lösl. (Zinno, N. Repert. 20. 449; Ch. C. **1871**. 579).

Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$; 100 Thle. enthalten 30,72 K, 25,27 S, 64,01 O. Bildung und Darstellung. Bildet sich: 1. Durch Vereinigung von 1 Mol. K_2SO_4 mit 1 Mol. SO_3 oder H_2SO_4 (im zweiten Falle unter Austritt von H_2O). 2. Durch Austritt von H_2O aus 2 Mol. $KHSO_4$. 3. Durch Umsetzung zwischen Kaliumchlorosulfat (s. dieses) und $KHSO_4$ ($KSO_3Cl + KHSO_4 = HCl + K_2S_2O_7$) oder K_2SO_4 und Sulfurylhydroxylchlorid $SO_2Cl(OH)$. Darstellung in der Technik: $KHSO_4$ wird, am besten im luftverd. Raum, auf 300 bis 320° erh.; das erhaltene $K_2S_2O_7$ ist frei von Verunreinigungen (Baum, B. 20. 752c; Ch. C. **1887**. 1420). Man kann auch, die Darstellung von $KHSO_4$ übergehend, K_2SO_4 mit H_2SO_4 (je 1 Mol.) zusammenschmelzen (bei schwacher Glühhitze), bis die Masse in ruhigen Fluss kommt (C. Schultz-Sellack, Dissert., Berlin **1868**. 36; B. **4**. 111). Es ist nach Jacquelain und Geiger Nebenprodukt bei der Darstellung von $KHSO_4$ aus der Lsg. von K_2SO_4, während es Schultz-Sellack auf diesem Wege nicht erhielt. Zur Darstellung im Laboratorium eignen sich ausser den angeführten noch die folgenden Methoden: 1. Man lässt SO_3 auf K_2SO_4 einwirken. Nach Schultz-Sellack geht die Bildung von $K_2S_2O_7$ nur unter hohem Druck vor sich; H. Schulze (B. **17**. 2706) gelang es, auch ohne Druckvermehrung die Vereinigung zu bewirken, welche unter lebhafter Wärmeentwickelung stattfand; nach dem Abdestilliren des Ueberschusses von SO_3 hinterblieb eine ohne Zersetzung schmelzbare Masse von fast reinem Pyrosulfat. Berthelot erhielt es auch beim Zusammenschmelzen von SO_3 und K_2SO_4 bei 180° im CO_2-Strom (A. ch. [4] 30. 433). 2. KCl wird mit H_2O-freier H_2SO_4 erh.; Nebenprodukt ist dabei Pyrosulfurylchlorid. — Eigenschaften: Kryst. in prismatischen Nadeln vom SG. 2,277; S. 210° (Jacquelain), über 300° (Schultz-Sellack). Löst man in der gerade nothwendigen Menge heissen H_2O, so kryst. es nach Jacquelain unverändert aus; nach längerer Zeit aber werden die Kryst. von Pyrosulfat durch Nadeln von $KHSO_4$ ersetzt (A. ch. 70. 311). Ist H_2O im Ueberschuss, so wird es schneller zersetzt. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat setzt es sich in Kaliumthiosulfat und $KHSO_4$ um: $K_2S_2O_7 + KSH = K_2S_2O_3 + KHSO_4$. Wärmetönung bei der Vereinigung von K_2SO_4 und SO_3 +13000 cal., bei der Bildung von $K_2S_2O_7$ aus den Elementen +236600 cal. Beim Lösen in H_2O werden zuerst 1910 cal. absorbirt, dann 580 cal. frei. (Die Wärmeentwickelung deutet auf die Vereinignng des Salzes mit H_2O zu $KHSO_4$. Berthelot, A. ch. [4] 30. 433; B. 5. 826; Ch. C. **1883**. 164). Die bei der Hydratation von $K_2S_2O_7$ zu 2 $KHSO_4$ entwickelte Wärme beträgt 4300 cal. (Berthelot).

Saures (halbgesättigtes) Kaliumpyrosulfat KHS_2O_7. Kryst. in Prismen aus der Lsg. des vorigen in starker rauchender H_2SO_4. S. 168°. An der Luft beständig (Schultz-Sellack, B. 4. 111).

Kaliumoctosulfat $K_2S_8O_{25}(K_2O,8SO_3)$. Wenn man reines SO_3 im zugeschmolzenen Rohr mit reinem wasserfreiem K_2SO_4 langsam erh., so kryst. aus dem geschmolzenen SO_3 Prismen (anscheinend mit rechtwinkliger Basis). Durch Abgiessen des flüss. SO_3, Schmelzen, Wiederabgiessen etc. erhält man das Salz rein. Schmilzt im Anhydrid bei ca. 80° und gibt beim Erhitzen $K_2S_2O_7$, dann K_2SO_4 und SO_3 (R. Weber, B. **17**. 2497).

Kaliumpersulfat KSO_4. Siehe Bd. I. S. 651. Kryst. triklin, in Tafeln oder Prismen (Fock, Z. Kryst. **22**. 29; Ch. C. **1893**. [2] 745). Die neutrale Lsg. bildet mit Hg ein unlösl. basisches Sulfat. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 118000 cal. Neutralisationswärme: $KOH + HSO_4 = 13700$ cal. (ber.). Zersetzungswärme: $2KSO_4$ (gel.) $+ H_2O = H_2SO_4$ (verd.) $+ K_2SO_4$ (gel.) $+ O = 38400$ cal. $2KSO_4$ (gel.) $+ H_2O = 2KHSO_4 + O = 36300$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **21**. 182; C. r. **114**. 875; Ch. C. **1892**. [1] 773).

Kaliumthiosulfat $K_2S_2O_3$; 100 Thle. enthalten 41,11 K, 33,68 S, 25,21 O. Ueber die Bildung siehe Bd. I. S. 614. Darstellung: 1. Man fügt eine heisse Lsg. von Kaliumbichromat in kleinen Portionen zu heisser, wässeriger Kaliumschwefelleber. (Beim umgekehrten Verfahren entsteht nur K_2SO_4.) Nach jedem Zusatz warte man, bis die Lsg. grün geworden, d. h. Kaliumbichromat vollständig reduzirt ist. Die von Cr_2O_3 abfiltr. Flüss. wird bei niederer T. (30°) eingedampft (Döpping, A. **46**. 172; Kessler, P. A. **74**. 274; J. **1847/48**. 367). — 2. Alkoholische K_2S_3-Lsg. wird (in einer lose verschlossenen Flasche) zur Oxydation der Luft ausgesetzt. Es scheiden sich Kryst. von zwei Hydraten des Thiosulfats aus (s. unten), die durch Waschen mit Alk. von K_2S_3 befreit werden (Berzelius). — 3. Konz. K_2SO_3-Lsg. wird mit S gekocht (es entstehen gleichfalls zwei Hydrate, Kessler). — 4. Man vermischt alkoholische KSH-Lsg. mit $K_2S_2O_7$ (Drechsel, J. pr. [2] **5**. 367).

$\mathbf{3K_2S_2O_3 + H_2O}$ kryst. aus der nach den Methoden 1 bis 3 erhaltenen Lsg. (Rammelsberg, P. A. **56**. 296; Kessler l. c.); am besten stellt man es dar, indem man S mit KOH kocht, SO_2-Lsg. zufügt und eindampft (bei 40°). Beim Verdunsten über H_2SO_4 entstehen grosse, durchsichtige Kryst.. Krystallsystem monoklin, Habitus prismatisch (Fock und Klüss, B. **22**. 3096; Wyrouboff, Bl. soc. franç. de Minér. **13**. 152; Ch. C. **1890**. [2] 686). Geschmack kühlend, hinterher bitter (Kirchhoff). In H_2O sehr llösl., in Alk. unlösl. Bei etwa 200° entweicht alles H_2O.

$\mathbf{K_2S_2O_3 + H_2O}$ kryst. aus der Mutterlauge des vorigen (nach Methode 1 dargestellt). Sechsseitige Säulen oder feine Nadeln. Verlieren bei 100° das H_2O. [Wurde bisher nur von Döpping (l. c.) erhalten].

$\mathbf{3K_2S_2O_3 + 5H_2O}$. Die Mutterlauge des ersten Hydrats setzt beim Schütteln Krystallkörner ab, deren Lsg. in warmem H_2O beim Erkalten $3K_2S_2O_3 + 5H_2O$ liefert. Grosse, glänzende, rhombische Kryst., vielleicht hemimorph, Habitus pyramidenförmig; bei niederer T. (0°) erhaltene Kryst. sind meist tafelförmig. Luftbeständig, verwittern bei 40° oder neben H_2SO_4, bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser (Kessler, Döpping). Das entwässerte Salz löst sich leicht in H_2O; die Lsg. ist beständig (Kessler). In Alk. unlösl. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Na-Salz (siehe auch Bd. I. S. 615), zersetzt sich bei 220 bis 225° (Pape,

P. A. **122**. 408; J. **1864**. 57), in einer N-Atmosphäre erst oberhalb 430° unter Schwarzfärbung; die Zersetzung ist dann bei 470° vollständig (Berthelot, C. r. **96**. 146; Ch. C. **1883**. 147); bei Gegenwart von H_2O oder von O der Luft sublimirt etwas S (Rammelsberg). Essigsäure, selbst starke, wirkt nur sehr schwach ein (Mathieu-Plessy, C. r. **101**. 59; Ch. C. **1855**. 673). Na (oder Natriumamalgam) reduzirt es theilweise zu Sulfid: $K_2S_2O_3 + 2Na = KNaS + KNaSO_3$ (Spring, B. **7**. 1161). Ueber andere Zersetzungen siehe Bd. I. S. 615.

Spez. Wärme des wasserfreien Salzes zwischen 20 und 100° 0,197 (Pape, P. A. **112**. 408). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen (letzte Resultate) +139000 cal. (für $K_2S_2O_3$ fest). Der Vereinigung von SO_2 und K_2S zu $K_2S_2O_3$ nach: $2K_2S + 3SO_2 = 2K_2S_2O_3 + S$ (siehe Bd. I. S. 615) entspricht die Wärmetönung +56200 cal. (bei 0°) (Berthelot, A. ch. [5] **9**. 155). Lösungswärme bei 10° —2490 cal. (Berthelot, A. ch. [6] **17**. 468), frühere Bestimmungen —2280 cal. (A. ch. [5] **9**. 157); von $K_2S_2O_3 + H_2O$ (?) —3066 cal.

Kaliumdithionat $K_2S_2O_6$. Bildung. Siehe Bd. I. S. 652. Darstellung. Wird eine konz. Lsg. von $KHSO_3$ mit Bleisuperoxyd (PbO_2) digerirt, so werden Kaliumdithionat und Kaliumsulfat gebildet (Rathke, A. **161**. 171). Das erstere Salz erhält man auch durch doppelte Umsetzung zwischen Baryumdithionat und K_2CO_3 oder K_2SO_4 in der Siedehitze, oder von Mangandithionat mit KOH; man filtr. und dampft ein. Bequemer ist die Herstellung durch Kochen einer Lsg. von K_2SO_3 mit feingepulvertem Braunstein und Eindampfen (v. Hauer). — Eigenschaften: Farblose Kryst. des hexagonalen Systems, Habitus prismatisch, sie drehen die optische Polarisationsebene gleich stark nach rechts oder links (etwa ein Drittel so stark wie Quarz); die Lsg. ist optisch inaktiv (Pape, P. A. **139**. 224; Bichat, Bl. [2] **20**. 436; Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] **9**. 661). SG. 2,277 (Topsoë). Geschmack rein bitter. Luftbeständig, verknistert in der Hitze und hinterlässt K_2SO_4. Lösl. in 16,5 Thln. H_2O von 16°, in 1,58 Thln. siedendem H_2O; in Alk. unlösl.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 415720 cal. (J. Thomson, Thermochem. Unters. II. 259), 411400 cal. (Berthelot, Ch. C. **1883**. 164); aus $K_2, O_2, 2SO_2$ 273570 cal. Neutralisationswärme von K_2O (gelöst) und S_2O_5 (gelöst) 27070 cal. Lösungswärme – 13010 cal. Bei der Zersetzung: $K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$ ist die Wärmetönung 0 (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 259; III. 191, 236).

Kaliumtrithionat $K_2S_3O_6$. Bildung siehe Bd. I. S. 657. Darstellung. Um das Salz aus Kaliumsulfit (K_2SO_3) und Chlorschwefel (S_2Cl_2 oder SCl_2) zu bereiten, fügt man letzteres tropfenweise zur wässerigen Lsg. des ersten; nachdem die Reaktionswärme verschwunden, scheiden sich Kryst. von Kaliumtrithionat aus. Die Mutterlauge enthält noch $K_2S_2O_3$ (Spring, B. **6**. 1108). Auch durch Einleiten von SO_2 in Lsgn. von $K_2S_2O_3$ oder K_2S (in welchem Falle zuerst $K_2S_2O_3$ entsteht) wird es leicht erhalten (Plessy, Langlois, P. A. **74**. 150; J. pr. **47**. 30, 40). — Eigenschaften. Kryst. in drei Formen: 1. dünnen, vierseitigen Prismen (Plessy und Watts, J. pr. **33**. 348), 2. geraden, rhombischen Säulen (de la Provostaye, A. ch. [3] **3**. 354; Rammelsberg, Neueste Forschung **1857**. 27), 3. in rhombischen Nadeln (Baker, Ch. N. **36**. 203; Ch. C. **1878**. 17).

Vergl. auch Rathke, J. pr. [2] 1. 35. Geschmack bittersalzig. Luftbeständig, neutral. In H_2O llösl.; die Lsg. um so schneller zersetzbar, je höher die T. In Alk. unlösl. (Langlois, A. 40. 102; Kessler, P. A. 74. 270). Br wirkt auf die Lsg. stark oxydirend: $K_2S_3O_6 + 4Br_2 + 6H_2O = 2KBr + 3H_2SO_4 + 6HBr$, Kalilauge zerlegt es nach der Gleichung: $2K_2S_3O_6 + 6KOH = K_2S_2O_3 + 4K_2SO_3 + 3H_2O$ (Berthelot, A. ch. [6] 17. 443, 474; C. r. 108. 925). Ueber andere Zersetzungen siehe Bd. I. S. 654. Konstitution nach Debus (Ch. N. 57. 88): $\begin{matrix} K-SO_2-O \\ | \\ KO-SO_2-S \end{matrix}$.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: +405850 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236), +416000 cal. bei Anwendung von octaëdrischem S (Berthelot l. c.). Lösungswärme —1315 cal., (J. Thomsen), —13020 cal. (Berthelot). Reaktionswärme bei der Einwirkung von Br: $K_2S_3O_6$ (gelöst) + 8Br (gelöst in KBr) + $6H_2O = 2KBr + 3H_2SO_4 + 6HBr$ (alles gelöst) bei 10° +74700 cal.; bei der Einwirkung von KOH: $2K_2S_3O_6$ (gelöst) + 6KOH (gelöst) = $K_2S_2O_3$ (gelöst) + $4K_2SO_3$ (gelöst) + $3H_2O$ +18500 cal. (Berthelot).

Kaliumtetrathionat $K_2S_4O_6$. Bildung. Siehe Bd. I. S. 655. Darstellung. 1. J wird allmählich einer Lsg. ven $K_2S_2O_3$ zugefügt, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet (zu starkes Erwärmen ist zu vermeiden, weil das Tetrathionat in Trithionat und S zerfällt). Das Salz scheidet sich leicht ab und wird durch Waschen mit absolutem Alk. von KJ befreit. Löst man es in warmem H_2O, filtr. vom ausgeschiedenen S ab, fügt Alk. zu, bis die dadurch entstandene Fällung sich kaum noch löst, lässt dann erkalten, so erhält man es in grossen Kryst. — 2. Man versetzt die Wackenroder'sche Flüss. (siehe Bd. I. S. 655, 656) mit einer alkoholischen Lsg. von Kaliumacetat; das Salz scheidet sich dann als feinkörniger Niederschlag ab. — Eigenschaften. Kryst. im monoklinen System, Habitus tafelartig (Fock und Klüss, B. 23. 2428; Ch. C. 1891. 2. 522; Zeitschr. f. Krystallogr. 19. 236). Beständig, wenn die Kryst. keine Mutterlauge einschliessen; im anderen Falle zersetzen sie sich in Kaliumtrithionat und S (Kessler, P. A. 74. 254; J. 1847/48. 375). Das trockene Salz zersetzt sich erst weit oberhalb 125° und gibt dabei S und SO_2 ab, während K_2SO_4 zurückbleibt. Die anderen Zersetzungen siehe Bd. I. S. 655. Konstitution nach Debus (Ch. N. 57. 88): $\begin{matrix} KS-SO_2-O \\ | \\ KO-SO_2-S \end{matrix}$.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen 397210 cal.; bei der Bildung aus $K_2O_2, S_2, 2SO_2$ 255050 cal. Lösungswärme —12460 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 264; III. 236).

Kaliumpentathionat $K_2S_5O_6$. Bildung. S. Bd. I. S. 656. Darstellung. Beim vollständigen Neutralisiren von Wackenroder'scher Flüss. mit KOH erhielten Curtius und Henkel (J. pr. 145. 137) nacheinander Kryst. von gewässertem Pentathionat, $K_2S_5O_6 + 2H_2O$, $K_2S_5O_6 + H_2O$, endlich von H_2O-freiem $K_2S_5O_6$. Diese Verbindungen erleiden noch unterhalb 100° Zersetzung in K_2SO_4, SO_2, S (und H_2O), können auch nicht aus der Lsg. in H_2O umkryst. werden, weil sie sich bei einer gewissen Konzentration in Kaliumtetrathionat und S

zersetzen, nach Zusatz von konz. Alkali fällt ebenfalls S. Dieselben Resultate erzielte Lewes (Ch. N. **43.** 41) beim Abdampfen der vollständig neutralisirten Wackenroder'schen Flüss. im Vakuum über H_2SO_4. Das Hydrat $K_2S_5O_6 + H_2O$ hatte bereits Shaw (Soc. **1883.** 351) dargestellt. Debus analysirte ein Salz $K_2S_5O_6 + 3H_2O$, ebenfalls aus Wackenroder's Flüss. erhalten (s. a. Baker, Am. Chem. Pharm. **244.** 76). $2K_2S_5O_6 + 3H_2O$ stellten Fock und Klüss (B. **23.** 2428; Ch. C. 1891. **2.** 523) neben Kaliumtetrathionat dar: Wackenroder'sche Flüss. wird bei 35° konz., vom ausgeschiedenen S abfiltr., Kaliumacetat zugefügt und die Flüss., ohne zu erwärmen, verdunstet. Die zurückgebliebene Salzmasse wird in 1%iger H_2SO_4 gelöst, worauf sich beim Stehen über H_2SO_4 zuerst Kaliumtetrathionat, dann ein Gemisch von diesem mit viel Pentathionat, zuletzt dieses allein ausscheidet. Durch Umkryst. und Auslesen wird das letztere rein erhalten. Rhombische Kryst. mit prismatischem Habitus. Das von Rammelsberg (N. Forsch. **1857.** 28) beschriebene, als Kaliumpentathionat angesehene Salz war Kaliumtetrathionat (Fock und Klüss l. c.). Ueber Zersetzungen s. Bd. I. S. 657. Die Reaktion mit KOH ist durch die Gleichungen: $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 3K_2S_2O_3 + 2K_2SO_3 + 3H_2O + 2S$ (Lewes, Soc. **1882.** 300; B. **15.** 2222) oder $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3 + 3H_2O + 3S$ (Takamatsu und Smith, Soc. **1882.** 162; B. **15.** 1440), $2K_2S_5O_6 + 6KOH = 5K_2S_2O_3 + 3H_2O$ (Berthelot, A. ch. [6] **17.** 455, 472) wiedergegeben worden. Br wirkt (wie auf die anderen Salze von Thionsäuren) oxydirend: $K_2S_5O_6 + 10Br_2 + 14H_2O = 5H_2SO_4 + 2KBr + 18HBr$ (Berthelot). Konstitution nach Debus (Ch. N. **57.** 88): $\begin{array}{l} KS_2-SO_2-O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ KO-SO_2-S \end{array}$. Wärmetönung bei der Bildung (der Lsg. in H_2O) aus den Elementen +203500 cal. Bei der Reaktion der Lsg. mit Br werden 19500 cal. entwickelt, mit KOH 24100 cal. (Berthelot l. c.). Debus entdeckte in der neutralisirten Wackenroder'schen Lsg. das Salz einer Hexathionsäure $K_2S_6O_6$, das nach ihm vielleicht konstituirt ist:

$$\begin{array}{l} KS_3-SO_2-O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ KO-SO_2-S \end{array}$$ (Ch. N. **57.** 88).

Kalium und Stickstoff.

Kaliumamid KH_2N. 1811 von Gay-Lussac und Thénard entdeckt. K, in trockenem NH_3 erwärmt, wird in eine anfangs tiefblaue, dann olivengrüne, geschmolzene Masse verwandelt. Dabei absorbirt K 2 Volumina NH_3, das Doppelte des Volumens von H, welchen es aus H_2O entwickeln würde; ausserdem wird ein Volumen H frei, so dass die Zusammensetzung der neuen Verbindung KH_2N ist und die Bildungsgleichung $K + NH_3 = KNH_2 + H$. Man erh. vortheilhaft K in einer Röhre, die mit NH_3 gefüllt, bis zum Schmelzen, alsbald werden blaue Streifen auf der metallglänzenden Oberfläche sichtbar, und zuletzt ist alles Metall in eine tiefblaue, bei durchfallendem Licht grüne Flüss. umgewandelt. Beim Erkalten in NH_3 erstarrt dieselbe zu einer gelblichbraunen oder fleischfarbenen Masse, zuweilen von kryst. Gefüge (Baumert und

Landolt, A. 111. 1; J. 1859. 125). Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) erh. K in einer eisernen Retorte und in einer Atmosphäre von NH_3 auf 300 bis 400°. Das Produkt ist kryst. und sublimirt beim Erhitzen auf 400°. S. etwas über 100°, nach Titherley schwerer schmelzbar als Natriumamid. Leitet die Elektrizität nicht (Davy). In der Glühhitze entwickelt die Verbindung NH_3, dann auch H und N (im Volumverhältniss 3:1); es hinterbleibt grünschwarzes, unschmelzbares Stickstoffkalium (s. dieses). Das Volumen des ganzen entwickelten Gases, als NH_3 betrachtet, beträgt etwa zwei Drittel von dem Gasvolumen, was bei der Bildung von Kaliumamid verschwunden war: $3KNH_2 = K_3N + 2NH_3$. Beim Erhitzen mit Metallen entsteht N, NH_3 und wenig H; eine K-Legirung (mit wenig Stickstoffkalium) bleibt zurück. Verbrennt in O und in Luft mit glänzendem Licht zu KOH, N wird frei. H_2O wirkt unter Erwärmen ein und treibt NH_3 aus. An der Luft zerfällt es in NH_3 und KOH. Säuren und Alkalien wirken wie H_2O (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 1. 337; Davy, Phil. Trans. 1809. 40, 450). Mit HCl entsteht KCl und NH_4Cl (Landolt und Baumert, daselbst auch die anderen Zersetzungen).

Wirken NH_3 und O zusammen auf K ein, so entsteht eine Verbindung von Kaliumamid mit Kali als tiefblaue, geschmolzene Masse, die sich beim Ueberleiten von O oder Luft unter Entfärbung zersetzt und KOH zurücklässt (Weyl, P. A. 123. 358; J. 1864. 164).

Kaliumnitrid Stickstoffkalium K_3N. Ueber die Bildung siehe vorige Verbindung. Grünschwarze, unschmelzbare Masse, nach dem Glühen schwarz. Leitet die Elektrizität. Zerfällt beim heftigen Glühen ohne zu schmelzen in seine Bestandtheile. An der Luft entzündet es sich und brennt mit dunkelrother Flamme; beim Erhitzen mit HgO wird N entwickelt. Von H_2O wird es unter Aufbrausen in KOH, NH_3 und eine Spur H zersetzt. P und S geben mit ihm entzündliche Gemische, welche mit H_2O NH_3, PH_3 und H_2S entwickeln (Davy). — Titherley (l. c.) konnte ein Kaliumnitrid nicht erhalten, nach ihm zerfällt Kaliumamid beim Erhitzen in die Elemente.

Kaliumhyponitrit KNO oder $K_2N_2O_2$ (?). Bisher nur in Lsg. bekannt, die auf verschiedene Weise dargestellt wird: durch Elektrolyse von KNO_2, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf KNO_3 und KNO_2, von frischgefälltem $Fe(OH)_2$ auf KNO_2, durch doppelte Umsetzung zwischen Silberhyponitrit und KCl (s. untersalpetrige Säure). Beim Neutralisiren von N_2O mit K_2O (Lsgn.) ($N_2O + K_2O = K_2N_2O_2$) (?) werden +5350 cal. frei; K_2O (gelöst) und das Anhydrid $^1/_2\,N_4O_3$ (?) (gelöst) ergeben +5400 cal. Neutralisationswärme der hyposalpetrigen Säure und KOH, berechnet aus der Umsetzungswärme von SrN_2O_2 und K_2SO_4: +7800 cal. Bei der Umsetzung von Silberhyponitrit ($Ag_4N_4O_5$?) mit KCl werden +5500 cal. entwickelt (Berthelot und Ogier, A. ch. [6] 4. 247; 18. 574; Ch. C. 1883. 118).

Kaliumnitrit.

KNO_2; 100 Thle. enthalten 45,94 K, 16,49 N, 37,57 O.

Bildung. 1. Durch Sättigen von KOH mit salpetrigsauren Dämpfen (aus As_2O_3 oder Stärke mit HNO_3) oder Untersalpetersäure

im Gemisch mit KNO_3 (Fritzsche, P. A. **49**. 134). — 2. Durch doppelte Umsetzung. — 3. Durch Reduktion von KNO_3 in Lsg., namentlich mit Zn. — 4. Beim Erhitzen von KNO_3 für sich oder mit metallischen Beimengungen; im ersteren Falle gelingt es aber nicht, alles KNO_3 zu zersetzen.

Darstellung im Laboratorium. a) Nach Bildungsweise 2 wird es leicht erhalten; z. B. durch Umsetzung zwischen $AgNO_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Pb(NO_2)_2$ und KCl resp. K_2CO_3 (Berzelius; J. Lang, P. A. **118**. 281; J. **1862**. 99). Die abfiltr. Lsg. wird im Vakuum verdampft; die Kryst. im H-Strom, zuletzt bei 100° getrocknet. Die Methode ergibt reines KNO_2. Von gleicher Beschaffenheit ist das aus Amylnitrit und alkoholischem KOH dargestellte (Chapman, J. **1867**. 187). — b) Man versetzt eine ges. KNO_3-Lsg. mit ein Zehntel des Volumens Ammoniakwasser, trägt nach und nach Zinkpulver ein und erhält die T. unterhalb 50°. Die Lsg. wird von Zeit zu Zeit mittelst Alk. (der KNO_3 fällt) auf Gehalt an KNO_3 geprüft. Man lässt zuletzt erkalten, giesst vom Zn ab, verjagt NH_3 und fällt das gelöste Zn mittelst CO_2. Das Filtr., mittelst HNO_3 von K_2CO_3 befreit, scheidet beim Eindampfen KNO_3 ab; die Mutterlauge enthält KNO_2 (Stahlschmidt, P. A. **128**. 466; J. **1866**. 153). Le Roy empfiehlt (C. r. **108**. 1251), ein inniges Gemisch von BaS und KNO_3 in eiserner Schale auf Dunkelrothglut zu erhitzen; unter Erglühen der Masse erfolgt die Reaktion nach der Gleichung: $4KNO_3 + BaS = 4KNO_2 + BaSO_4$. c) Zu geschmolzenem Salpeter wird portionsweise Fe, Cu oder Pb gegeben. Wenn man mehr als 1 Thl. Pb auf 1 Thl. Salpeter nimmt, wird das erzeugte KNO_2 nicht weiter in K_2O zersetzt; dagegen bleibt die Hälfte des KNO_3 unverändert (Feldhaus). In der Lsg. der Schmelze wird durch verd. H_2SO_4 KNO_3 und K_2SO_4 zum Auskrystallisiren gebracht, der Rest derselben mit 90%igem Alk. abgeschieden. Der mit KNO_2 ges. Alk. setzt sich als Oelschicht zu Boden (in der Lsg. enthaltenes Pb wird durch CO_2, zuletzt durch $[NH_4]_2S$ ausgefällt) (Feldhaus, A. **126**. 71; J. **1863**. 178; W. Hampe, A. **125**. 334; J. **1863**. 166). Wendet man statt Pb Fe an, so entsteht viel Kaliumferrat (namentlich beim Glühen im gusseisernen Tiegel), das durch salpetrigsaure Dämpfe (aus Stärke und HNO_3 entwickelt) in Fe_2O_3 und KNO_2 zerlegt wird. Trennung von KNO_3 wie vorher (L. Erdmann, J. pr. **97**. 387; J. **1866**. 154). Fein vertheiltes metallisches (oxydulhaltiges) Cu (aus Kupferacetat durch trockene Dest. erhalten), im Ueberschuss angewendet, gibt eine nitratfreie Schmelze. 100 Thle. werden mit 160 Thln. KNO_3 unter Zusatz von H_2O innig gemengt, getrocknet und bis zur Entzündung in einer eisernen Schale erh., wobei eine rasch verlaufende Verbrennung beobachtet wird. Das aus Kupferacetat bereitete Cu wirkt schon bei 200 bis 250°, nach anderen Reduktionsmethoden erhaltenes erst bei höherer T. ein und veranlasst dann die Bildung von viel K_2O (Persoz, J. **1864**. 181). Müller und Pauly (A. P. [3] **14**. 245; Ch. C. **1879**. 353) reduziren $CuSO_4$ in Lsg. mit Zinkstaub, mengen den erhaltenen Brei von Cu mit KNO_3 und schmelzen bei schwacher Rothglut.

Technische Darstellung. KNO_3 wird mit Oxyden von Mn oder Cr_2O_3, As_2O_3 und mit freien Alkalien oder alkalischen Erden (welche mit den ersteren Salze bilden) erh. (Huggenberg, Ch. C. **1888**. 1112).

Étard (C. r. **84**. 234; Ch. C. **1877**. 209) schmilzt KNO_3 mit K_2SO_3 ober Na_2SO_3 bei Rothglut: $KNO_3 + K_2SO_3 = K_2SO_4 + KNO_2$, und extrahirt KNO_2 mit Alk. Von anderen Reduktionsmitteln werden noch angewendet: Graphit, Stärke und andere C-haltige Substanzen, auch H; alle aber reduziren nur theilweise (Schwarz, D. **191**. 397; J. **1869**. 194; Le Roy, Bl. soc. med. **89**. 363; Ch. C. 1890. **2**. 329). Baryumsuperoxyd (BaO_2) verbindet sich mit NO direkt zu $Ba(NO_2)_2$, aus dem durch doppelte Umsetzung (s. oben) KNO_2 erhalten wird (Le Roy l. c.). N der Luft zu verwenden, versuchte Warren (Ch. N. **64**. 290; B. **24**. 703 c): Leitet man ein Gemenge von NH_3 und Luft über glühenden platinirten Asbest, so entstehen Wolken von Ammoniumnitrit, welche von Kalilauge aufgenommen werden. — Farblose, mikroskopische, prismatische Kryst., nach Lang (J. pr. **86**. 295) der Formel: $2KNO_2 + H_2O$ entsprechend. In H_2O sehr llösl. unter Wärmeabsorption; in absolutem Alk. unlösl., dagegen in 90%igem Alk. zerfliesslich (Hampe l. c.). KNO_2 absorbirt wasserfreie SO_3 unter Bildung von salpetrig-schwefelsaurem Kali (siehe dieses) (Schultz-Sellack, B. **4**. 113). Wärmetönung bei der Bildung aus N_2O_3 (gelöst) und K_2O (gelöst) +10600 cal. (Berthelot-Ogier, C. r. **96**. 84; Ch. C. **1883**. 121).

Kaliumnitrososulfat $K(NO)SO_4 = SO_2{<}{}^{ONO}_{OK}$, entsteht durch Absorption von wasserfreiem SO_3 durch KNO_2 (s. KNO_2), aus Salpeter und flüss. SO_2 bei Abwesenheit von H_2O. Es nimmt noch mehr SO_3 auf und wird durch H_2O zerlegt (Schultz-Sellack, B. **4**. 113).

Kaliumnitrat.

Salpeter, Kaliumsalpeter, Nitrum.

KNO_3; MG. 100,92; 100 Thle. enthalten 38,67 K, 13,88 N, 47,45 O.

Geschichtliches. Salpeter war zuerst dem Araber Geber (im 8. Jahrh.) bekannt (Sal petrae); seine wichtigste Eigenschaft, mit C und S entzündet zu detoniren, lernte erst Roger Baco (im 12. Jahrh.) kennen. Seine Erforschung und die Herstellung wurde durch den immer häufiger werdenden Gebrauch zur Schiesspulverfabrikation bedeutend befördert. Raymundus Lullus nennt den Salpeter sal nitri (zum Unterschied vom Nitrum der Alten, nämlich Soda), wofür man später kurzweg die Bezeichnung Nitrum gebrauchte. Agricola (De re metallica 1546) gibt die erste ausführliche Beschreibung der Salpeterfabrikation (s. Kopp, Geschichte der Chemie).

Vorkommen. Der in der Natur sich findende Salpeter ist stets Zersetzungsprodukt N-haltiger organischer Stoffe (in Folge Oxydation durch feuchte Luft) bei Gegenwart von KOH-Verbindungen; zum geringen Theil trägt wohl auch das aus der Luft mit dem Regenwasser in den Erdboden gelangende Ammoniumnitrat und -nitrit zur Salpeterbildung bei. Es wird überall an der Erdoberfläche gefunden und häuft sich

namentlich in den obersten Erdschichten an. In manchen Pflanzen (Amaranthus spec.) kommen beträchtliche Mengen an Salpeter vor (bis 23% der Trockensubstanz) (Boutin, C. r. **76**. 413; **78**. 261; Ch. C. **1873**. 230; **1874**. 280).

Bildung und Darstellung. 1. KOH und HNO_3 vereinigen sich sehr energisch; in Kalilauge eintropfende HNO_3 verursacht Lichtentwickelung (Heinrich). Bei den technischen Methoden der Salpeterbereitung werden die in der Natur vorkommenden Nitrate anderer Metalle (Ca, Mg in den Salpeterplantagen, Na im Chilisalpeter) mit geeigneten K-Salzen, K_2CO_3, K_2SO_4, KCl umgesetzt. Vielfach noch (z. B. in Ostindien) werden die Salpeter führenden Bodenstellen keiner besonderen Pflege unterworfen; die Umgebungen menschlicher Wohnungen oder die Aufenthaltsorte grösserer Thierherden sind naturgemäss Bildungsstätten beträchtlicher Mengen von Nitraten. Man laugt an solchen Stellen den Erdboden aus und gewinnt das Salz nach den unten beschriebenen Verfahren (Palmer, Soc. [2] **6**. 318; W. J. **1868**. 294; Grüneberg, Polyt. Centralbl. **1868**. 971; W. J. **1868**. 293; Behrens, D. **141**. 396; W. J. **1856**. 89). Die in Kultur genommenen Bildungsstätten von Nitraten, die Salpeterplantagen, werden hergestellt, indem man die N-haltigen Stoffe (nachdem ihre Zersetzung an einem dunklen Ort eingeleitet), mit starke Basen enthaltendem Material, z. B. Bauschutt, Mergel, Holzasche mischt und in Haufen oder Mauern (Salpeterberge, Salpeterwände) oder in anderer zweckentsprechender Weise formt, mit Mistjauche begiesst und der Luft aussetzt. Nach längerem Liegen (von 1 Woche bis 2—3 Jahren) wird die salzreichste Schicht des Haufens abgekratzt und einem systematischen Auslaugeprozess mit H_2O unterworfen. Die Lauge enthält Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, ferner Chloralkalien und $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4-Salze, Gips und ist von organischen Substanzen mehr oder weniger bräunlich gefärbt. Die Umsetzung der Nitrate von Na, Ca, Mg in KNO_3, das Brechen der Lauge geschah früher mittelst Pottasche oder Holzasche, welche, in konz. Lsg. der Rohlauge zugegeben, die Ca- und Mg-Salze als Karbonate (ersteres zum geringen Theil als Sulfat) ausfällt; ein Ueberschuss von Pottasche-Lsg. ist zu vermeiden. Auch durch K_2SO_4 kann die Rohlauge, wenn sie genügend konz. ist, gebrochen werden; dann ist aber ein Zusatz von Kalkmilch nöthig, um auch das hierbei entstandene $MgSO_4$ auszufällen (als MgO). Die vom Niederschlag abgehobene Lauge, welche ausser KNO_3 noch $NaNO_3$, KCl und NaCl, etwas $CaSO_4$ und geringe Mengen anderer Ca- und Mg-Salze enthält, wird auf Salpeter versiedet. Der während des Siedens stattfindende Prozess ist in der Hauptsache eine Umsetzung zwischen KCl und $NaNO_3$, welche durch die geringe Löslichkeit von NaCl in der heissen Lauge bedeutend gefördert wird. Dagegen ist die Löslichkeit von KNO_3 in NaCl-haltigem H_2O wesentlich vermehrt, 100 Thle. von NaCl-haltigem H_2O lösen bei 100° 400 Thle. KNO_3. Beim Sieden der Lauge scheiden sich zuerst die Ca- und Mg-Salze aus, NH_3 (welches die Mg-Salze zum Theil in Lsg. hielt) entweicht, darauf kryst. NaCl. Nach dem Entfernen der Niederschläge lässt man KNO_3 krystallisch sich abscheiden. Die Mutterlauge, welche noch bedeutende Mengen KNO_3, ausserdem NaCl (eventuell auch KCl) enthält, wird zur Rohlauge oder

gebrochenen Lauge gegeben. Das ausgeschiedene NaCl hält ebenfalls beträchtliche Mengen Salpeterlauge zurück; es gibt an siedendes H_2O vorwiegend KNO_3 ab, lässt dagegen den Haupttheil von NaCl ungelöst. Die Lsg. wird ebenfalls der Rohlauge zugefügt. Statt mit K_2CO_3 kann man die Rohlauge auch mit Na_2SO_4, welchem zum Niederschlagen des Mg noch Kalkmilch zugegeben werden muss, und KCl, beide nacheinander angewendet, brechen (Longchamp, D. **117**. 436; Berthelot, Bl. [2] **14**. 355). Der gewonnene Rohsalpeter ist von organischen Stoffen bräunlich gefärbt und enthält noch besonders NaCl und KCl. Zur Reinigung (dem Raffiniren) löst man in so viel heissem H_2O, dass NaCl ungelöst zurückbleibt, und klärt die Lauge mit Leim, welcher sich mit den organischen Stoffen verbindet; aus der erkalteten Lauge kryst. wieder KNO_3. Die Bildung grosser Kryst., welche sehr häufig Mutterlauge einschliessen, wird gewöhnlich durch Umrühren verhindert, und das Salz alsdann als ein aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, Salpetermehl, gewonnen, das man durch systematisches Waschen reinigt (Knapp, Chem. Techn.; Graham-Otto III. (**1884**) 138; Gmelin-Kraut II. **1**. 89; Waltl, W. J. **1859**. 182; **1862**. 217).

In neuerer Zeit hat die Darstellung von KNO_3 aus dem Chilisalpeter (Natronsalpeter, s. diesen) an Ausdehnung gewonnen. Die Umsetzung (Konversion) gründet sich, wie beim vorigen Prozess, auf das Verhalten von $NaNO_3$ zu K-Salzen (KCl, K_2SO_4) in Lsg. Die Lsg. von $NaNO_3$, mit KCl versetzt, gibt beim Sieden eine Ausscheidung von NaCl, während aus der Lauge beim Erkalten KNO_3 auskryst. oder als Salpetermehl erhalten wird. Die Reinigung geschieht in gleicher Weise wie beim vorigen Prozess. Man kann den Natronsalpeter statt in H_2O auch in der Mutterlauge von der Kalisalpeterkrystallisation und in Waschlaugen lösen, ferner zur Zersetzung des Natronsalpeters statt KCl auch Pottasche verwenden, muss dabei allerdings den Gehalt der Pottasche an K_2SO_4 in Betracht ziehen. Wird im Uebrigen das eben beschriebene Verfahren innegehalten, so erhält man zuerst eine Krystallisation von wasserfreiem Na_2CO_3 (Graham-Otto III. (**1884**) 140; Wagner, Chem. Techn.; Longchamp, D. **117**. 454; A. ch. **9**. 9; Anthon, D. **149**. 39; J. **1858**. 154; Lunge, D. **182**. 385; J. **1866**. 223; Couduriè, Ch. N. **1866**. 192, 276; W. J. **1866**. 222; Wöllner, Polyt. Centralbl. **1860**. 616; Ch. C. **1860**. 396; W. J. **1860**. 240; Gentele, D. **118**. 200). Die Zersetzung des $NaNO_3$ lässt sich auch durch Kalilauge bewirken, was den Vorzug hat, dass die Lsg. dann ausser KNO_3 keine krystallisirbare Verbindung mehr enthält. Zu dem Zwecke löst man äquivalente Mengen $NaNO_3$ und K_2CO_3 in siedendem H_2O, trägt Kalkmilch ein und verfährt dann wie vorher. Die Mutterlauge gibt eine zweite Krystallisation von KNO_3 und hält dann noch die Verunreinigungen der Pottasche; nach Schnitzer ist sie zur Darstellung mehrerer K- und Na-Verbindungen (wie Soda, weinsaures Kali, K_2SO_4 etc.) brauchbar (Graham-Otto l. c.; Wöllner, Polyt. Centralbl. **1860**. 49; W. J. **1860**. 204; Gentele l. c.; Schnitzer, D. **162**. 132; W. J. **1861**. 220; Lunge l. c.; Gräger, Polyt. Centralbl. **1865**. 745; J. **1865**. 777; Nöllner, Polyt. Centralbl. **1868**. 224; J. **1868**. 288; Grüneberg, **1868**. 968; W. J. **1868**. 288). Die Zersetzung des Natronsalpeters kann auch indirekt geschehen, wofür folgende Methoden empfohlen wurden: Beim Vermischen der heissen Lsgn.

von $BaCl_2$ und $NaNO_3$ entsteht $Ba(NO_3)_2$, das durch K_2CO_3 oder K_2SO_4 in KNO_3 übergeführt wird (das Verfahren ergibt werthvolle Nebenprodukte) (Duflos, Chem. Apothekerb., Breslau **1857**. 461; Bolley, D. **155**. 418; W. J. **1860**. 201; Scherpf, W. J. **166**. 227; Condurié l. c.). Delafield (Ch. N. **1866**. 173; W. J. **1866**. 270) wendet Bleinitrat an, Thorwald Schmidt (Ch. N. **37**. 56) dasselbe Salz zugleich mit $AgNO_3$ (!) bei der Verarbeitung von Kelpasche; auch bei dieser Methode werden zahlreiche und werthvolle Nebenprodukte gewonnen. Ueber die Darstellung aus KCl und HNO_3 s. Fraser (D. **151**. 398; W. J. **1859**. 182). Siehe ferner Stinde (Polyt. Centralbl. **1866**. 475; W. J. **1866**. 228); Nöllner (Z. **1866**. 89; J. **1866**. 151); Pick (D. **215**. 222, 353).

Prüfung auf Verunreinigungen. Die häufigste und bedeutend vorwiegende Verunreinigung des Kaliumsalpeters ist NaCl. Dieses Salz beeinflusst die Eigenschaften des Kaliumsalpeters bedeutend und auf dieser Wirkung des NaCl beruhen die gewöhnlichen Methoden zur Prüfung des Salpeters. Reines Salz ist im geschmolzenen Zustande stark durchscheinend und grobstrahlig, NaCl-haltiges porzellanartig und körnig, wenig durchscheinend (Wild, A. P. [2] **81**. 276; W. J. **1856**. 88). Eine bei bestimmter T. ges. KNO_3-Lsg. entzieht getrocknetem unreinem Salpeter die fremden Salze, ohne KNO_3 aufzunehmen (Franz. Meth. v. Riffault). Die Löslichkeit: 40 Thl. Salpeter in 100 Thln. H_2O von 56° entspricht für reinen Salpeter der T. 25,3°, für unreinen einer niedrigeren T. (Oesterr. Probe von Huss, Jahrb. des polyt. Inst. in Wien; Werther, J. pr. **52**. 298; Toel, A. **100**. 78; J. **1856**. 737). Das SG. einer bei 16° ges. reinen KNO_3-Lsg. beträgt 1,140, es ist bei Gegenwart fremder Salze, namentlich von Na-Salzen, höher (Anthon, D. **149**. 190; W. J. **1858**. 600; Bolley, D. **162**. 214; W. J. **1861**. 223. Siehe ferner Abel und Bloxam, Soc. **10**. 107; W. J. **1857**. 586; Joulin, C. r. **76**. 230; Böttger, W. J. **1868**. 297; Stas, AG. und Proz. 253).

Eigenschaften. Kryst. gewöhnlich prismatisch, rhombisch nach der Hauptachse gestreckt, isomorph mit Arragonit (Rammelsberg, Kryst. Chemie **1855**. 114; Miller, Phil. Mag. [3] **17**. 38; P. A. **50**. 376). Beim Krystallisiren von KNO_3 aus Tropfen seiner Lsg., auch beim Fällen der Lsg. mit Alk., beim Erhitzen der rhombischen Kryst. bis nahe zum S. entsteht die hexagonale Form (Rhomboëder) (Frankenheim, P. A. **40**. 455; **92**. 354). Sie ist sehr unbeständig und zerfällt in Berührung mit prismatischem Salz in ein Aggregat von Kryst. der gewöhnlichen Form.

Schröder	Joule u. Playfair	Quincke		Kopp
SG.: 2,086 bei 0° bez. auf H_2O von 3,9°	2,96 bis 2,108 ebenso	2,087 bei 0°	1,702 beim S.	2,105 bei 16° bez. auf H_2O von 15°

Stolba	Grassi (J. Ph. [3] **11**. 184; J. **1847/48**. 39)			Karsten
2,0875 bez. auf H_2O von 16°	2.109 in grossen Krystallen	2,143 in kleinen Krystallen	2,132 geschmolzen	2.101

Schiff	Buignet	Retgers (O. **3**. 389; Ch. C. **1889**. [1] 137)
2,1	2,126	2,109 bei 16°

S. 339° (Person, J. **1847/48**. 73; Quincke, P. A. **135**. 642; J. **1868**. 20), 342° (Braun, P. A. **154**. 190), 353° (Carnelley, Soc. **29**. 480), 339° (Carnelley, Soc. **33**. 28). Erstarrungspunkt 338° (Schaffgotsch, P. A. **102**. 293; J. **1857**. 19); 332° (Carnelley, Soc. **29**. 489); 336° (Wiedemann's A. **40**. 18). Geschmack bitter und kühlend, in grösseren Dosen giftig wirkend. Geschmolzen bläut es Lackmus schwach (Stas, AG. u. Proz. 253). Zieht aus der Luft langsam H_2O an: 100 Thle. neben H_2O bei 14 bis 20° in 22 Tagen 339 Thle. H_2O; kleine Mengen zerfliessen dabei. Löslichkeit (in 100 Thln. H_2O):

Gay-Lussac (A. ch. **11**. 314)		Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 87, zum Theil nach Versuchen von Karsten, Longchamp, Gerlach)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	13,3	0	13,3	65	124
18	29	5	17,1	70	139
45	74,6	10	21,1	75	155
90	236	15	26,0	80	172
		20	31,2	85	189
Aus diesen Beobachtungen berechnete Kopp die Gleichung $s = 13{,}32 + 0{,}5738\,t + 0{,}017168\,t^2 + 0{,}0000035977\,t^3$.		25	37,3	90	206
		30	44,5	95	226
		35	54	100	247
		40	64	105	272
		45	74	110	301
		50	86	114	326
		55	98	114,1	327,4
		60	111		

Andreä (J. pr. **137**. 474) (nach zwei Methoden)			
nach der 1. Methode		nach der 2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0,05	13,35	4,00	15,99
0,25	13,46	9,12	20,10
4,00	16,00	12,73	23,48
9,92	20,80	16,33	27,28
12,63	23,36	21,40	33,37
16,30	27,23	23,80	36,60
21,50	33,52	30,20	46,22
23,82	36,64	35,21	54,72
26,39	40,28	40,10	64,14
30,20	46,20	44,10	72,33
40,10	64,12	50,38	86,22
44,50	73,25	55,13	97,52
50,00	85,36	59,26	107,75
50,10	85,52	68,34	132,28
55,13	97,42		
59,16	107,63		
68,29	132,11		
Gleichung für die Löslichkeitskurve: $\log s = 1{,}20412 + 0{,}019877\,(t-4) - 0{,}0000882\,(t-4)^2$		$\log s = 1{,}20385 + 0{,}019896\,(t-4) - 0{,}0000883\,(t-4)^2$.	

Andere Interpolationsgleichungen berechneten: Nordenskjöld (P. A. **136**. 312) die logarithmische: $\log s = 0{,}8755 + 0{,}2003 \left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}7717 \left(\frac{t}{100}\right)^2$, Gerardin (A. ch. [4] 5. 150; J. **1865**. 64), v. Hauer, (J. pr. **98**. 149; J. **1866**. 67). Das rhomboëdrische KNO_3 ist leichter lösl. als das prismatische, bildet auch leicht übers. Lsgn. (Frankenheim). Sied. der ges. Lsg.:

Mulder	Griffith	Legrand	Gerardin	Magnus	Kremers	Lepage
114,1°	114,5°	115,9	115,9	117°	118°	126°

während des Siedens erleidet die ges. Lsg. nach Maumené (Bl. [2] 19. 243) partielle Zersetzung, so dass der Rückstand alkalisch reagirt. SG. der Lsgn. bei 15° nach Gerlach (Fr. 8. 286):

Proz. KNO_3	SG.	Proz. KNO_3	SG.	Proz. KNO_3	SG.
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01283	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

SG. ges. Lsgn.:

Michel u. Krafft	Stolba (J. pr. **97**. 503; J. 1866. 16)	Karsten (Phil. d. Chem. **1843**)
1,134 bei 15°	1,138 bei 16°	1,1601 bei 18° (Lsg. enthaltend 29,45 KNO_3 auf 100 H_2O).

Siehe ferner Andrews (J. **1850**. 30); Kremers (P. A. **95**. 110; **96**. 62; J. **1855**. 294); Schiff (A. **108**. 326; J. **1858**. 37); W. Schmidt (P. A. **107**. 244, 539; J. **1859**. 128). Ueber die Volumveränderungen der Lsgn. s. Kremers (P. A. **114**. 41; J. **1861**. 60). In absolutem Alk. unlösl., in H_2O-haltigem bei derselben T. proportional dem H_2O-Gehalt lösl. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 150; J. **1865**. 64). 100 Thle. Alk. von:

10	20	30	40	50	60	80	Gew.-Proz. H_2O-freiem Alk. lösen bei 15°:
13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4	Thle. KNO_3 (Schiff, A. **118**. 365; J. **1861**. 87).

Auch in Glycerin (1 Thl. KNO_3 in 10 Thln. Glycerin von 1,225 SG.) lösl. (Vogel, N. Repert. **16**. 557; J. **1867**. 191), ferner in Kaliumacetat (Stromeyer), Salpetersäurehydrat (1 Thl. in 1,4 Thln., vergl. unten) (C. Schultz, Z. [2] 5. 531; J. **1869**. 229). Ueber die Löslichkeit eines Gemisches von KNO_3 und KCl s. Rüdorff (B. **6**. 484). NH_3 wird von der Lsg. reichlicher absorbirt als von H_2O (Raoult, C. r. **77**. 1078), nach Giraud (Bl. **43**. 552; B. **18**. 427c) wird beim Einleiten von NH_3 in die Lsg. Salpeter ausgefällt. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g auf 100 g H_2O (für Lsgn. mit bis zu 4 g KNO_3 auf 100 g H_2O) = 0,275° (Rüdorff, P. A. **145**. 607); nach Raoult = 0,305° (A.), Mol.-Gefrierpunktserniedrigung (M. A) = 30,8 (C. r. **98**. 509). Mit steigender Konzentration wird die Gefrierpunktserniedrigung kleiner (siehe auch de Coppet, A. ch. [4] **23**. 366; **25**. 502; J. **1871**. 26). Die

T.-Erniedrigung beim Lösen in H_2O beträgt 10,2° für H_2O von 13,2°; 12,8° für H_2O von 23°; 100 Thle. Schnee oder H_2O von 0° erniedrigen die T. nicht unter —2,85° (Rüdorff, P. A. **122**. 337; J. **1864**. 94; P. A. **136**. 276; B. **2**. 70; J. **1869**. 1855; Hanamann, Pharm. Viertelj. **13**. 7). Beim Lösen in H_2O von 200° findet keine Wärmeabsorption mehr statt (Berthelot, B. **7**. 1036).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}231$, Mol.-Refraktion $(\mu . M) = 23{,}3$ (Doumer, C. r. **110**. 41).

Spez. Wärme 0,232 zwischen 14 und 45° (Kopp, A. Suppl. III. **1**. 289), 0,23875 zwischen 13 und 89° (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129); geschmolzen (zwischen 350 und 435°) 0,33186 (Person, A. ch. [3] **21**. 295; P. A. **74**. 409, 509). Spez. Wärme der Lsgn. in H_2O: Für $KNO_3 + 25H_2O = 0{,}832$, $KNO_3 + 50H_2O = 0{,}901$, $KNO_3 + 200H_2O = 0{,}966$ (J. Thomsen, P. A. **142**. 337); von Lsgn. mit 2 Aeq. KNO_3 in:

	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
	0,8320	0,9005	0,9430	zwischen 18 und 23°.
Mol.-Wärme	917	1803	3586	
Spez. Wärme	0,8335	0,9028	0,9475	zwischen 22 und 52°.
Mol.-Wärme	919	1808	3603	

(Marignac, Ch. C. **1876**. 296.)

Schmelzwärme 48,9 (Person, C. r. **29**. 300; A. ch. [3] **27**. 250). Elektrische Leitungsfähigkeit bei 342° $= 6500 . 10^{-8}$ (Braun, P. A. **154**. 161; B. J. **7**. 958).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +119480 cal., aus K_2, O_2, $2NO_2$ +242970 cal., der Lsg. aus K_2, O, N_2O_5 (in H_2O) 192100 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 236). Neutralisationswärme von HNO_3 und KOH (gelöst) 129600 cal. (Andrews), +27540 cal. (J. Thomsen, Th. U. I. 321); +31020 cal. (Favre und Silbermann); +27600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 34, 100). Wärmetönung bei der Umsetzung von HNO_3 (fest) und KOH (fest) zu $KNO_3 + H_2O$ (fest) = +42200 cal. (Berthelot). Lösungswärme = —8520 cal. (J. Thomsen l. c. III. 236), —8290 cal. bei 200° = 0 bei Anwendung von 200 H_2O auf KNO_3 (Berthelot).

In der Glühhitze zersetzt sich KNO_3 zuerst unter Abgabe von O, dann von O und N, wobei es in KNO_2, K_2O oder K_2O_2 übergeht (J. Lang, P. A. **118**. 282). Durch Druck scheint die Zersetzung beeinträchtigt oder verhindert zu werden (Karsten, Phil. d. Chem. **1843**. 277). KNO_3 ist deswegen im geschmolzenen Zustande ein kräftiges Oxydationsmittel; auf stark reduzirende Körper wirkt es auch in Lsg. ein, so auf Zinkstaub (und NH_3, Stahlschmidt), wobei KNO_2 gebildet wird (s. dieses), auf Natriumamalgam (de Wilde, Bl. [2] **1**. 403) und Zinnchlorür $SnCl_2$ unter Bildung von Hydroxylamin $NH_2(OH)$ und NH_3 (Dumreicher, A. W. **82**. [2] 579). Die Salpetersäure wird von starken Säuren in der Kälte, beim Erhitzen von allen feuerbeständigen Säuren, wie SiO_2 (Quarz, Kieselguhr) ausgetrieben (Reich, J. pr. **83**. 262; H. Rose, P. A. **116**. 635; Gräger, Polyt. Notizbl. **18**. 1). Gepulvertes KNO_3 absorbirt Dämpfe von SO_3 und bildet damit eine schmierige, dann erhärtende Masse, welche langsam salpetrige Dämpfe entwickelt (H. Rose, P. **38**. 122); mit SO_2 entsteht Kaliumnitrososulfat (s. dieses) (Schultz-Sellack, B. **4**. 113). Das Kupferzinkelement wirkt anfangs sehr energisch ein,

dann schwächer, zuletzt wieder stärker. Im ersten Stadium der Reaktion entsteht viel Kaliumnitrit, das im dritten wieder zerfällt; ferner treten NH_3 und KOH auf, anfangs in geringen, dann in beträchtlich ansteigenden Mengen (Gladstone und Tribe, B. 7. 1036; 11. 400).

Die Lsg. von KNO_3 in Salpetersäuremonohydrat entspricht im ges. Zustande der Formel **$KNO_3,2HNO_3$**; sie erstarrt bei niederer T. kryst. und schmilzt bei —3°. Ditte (C. r. 89. 641; Ch. C. 1879. 722) betrachtet sie als saures Salz.

Benutzung. Dient zur Fabrikation des Schiess- und Sprengpulvers, zur Darstellung von H_2SO_4 und HNO_3, als Düngemittel, als Oxydations- und Flussmittel bei Metallarbeiten, zum Frischen des Eisens (Heaton's Verfahren), zur Bereitung von Knallpulvern, Konserviren von Fleisch etc.

Die K-Salze der Schwefelstickstoffsäuren siehe bei den betreffenden Säuren.

Für **Kaliumimidosulfonat** $HN(SO_3K)_2$ haben Divers und Haga (Soc. 61. 943; Ch. N. 66. 290; Ch. C. 1893. [1] 195) ein Darstellungsverfahren angegeben, das bei dem entsprechenden Na-Salz näher beschrieben ist. Das K-Salz wird aus der Lsg. des Na-Salzes durch KCl gefällt. In Eigenschaften und Reaktionen stimmt es mit dem Na-Salz überein.

Kalium und Phosphor.

Phosphorkalium. Beide Elemente vereinigen sich bei gelindem Erhitzen in O-freiem Gase unter Erglühen zu einer chokoladebraunen Verbindung (Davy; Gay-Lussac und Thénard, P. A. 12. 547). K treibt in der Hitze aus PH_3 P aus (Gay-Lussac und Thénard). Beim Zusammenbringen der Elemente unter Steinöl resultirt eine dunkelgelbe Masse (Magnus, P. A. 17. 527). Ein reineres Produkt stellte H. Rose dar durch Erhitzen von K und P im H-Strom, wobei überschüssiger P verdampft; es ist krystallinisch kupferroth und metallglänzend (H. Rose, P. A. 12. 547). Vigier erhielt Phosphorkalium von schwarzer Farbe. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Kaliumphosphat; H_2O zersetzt es unter Entwickelung von PH_3 (gasförmigem und festem), Kaliumhypophosphit bleibt zurück.

Phosphoroxydkali. Le Verrier's Phosphoroxyd P_4O färbt sich mit Kalilauge schwarz, wird aber bald in PH_3 und Kaliumphosphat zersetzt; verd. alkoholische KOH-Lsg. löst das Oxyd mit rother Farbe, verd. H_2SO_4 fällt wieder Phosphoroxydhydrat. Wird ein Ueberschuss von P_4O zu der rothen Lsg. gegeben, so färbt sie sich braun und schliesslich fällt ein ebensolcher Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Waschen mit H_2O und Alk. in P_4O und Kaliumphosphat (Le Verrier, A. ch. 65. 266; Gautier, C. r. 76. 49).

Kaliumhypophosphit KH_2PO_2. Bildung und Darstellung. 1. Eine wässerige oder alkoholische Lsg. von KOH wird mit P gekocht (siehe unterphosphorige Säure). Bei Anwendung wässeriger Lsg. lässt man in CO_2-

haltiger Luft verdunsten und extrahirt das Salz mit Alk. Im anderen Falle löst man das ausgeschiedene Salz in mehr Alk., fügt $KHCO_3$ zu, um überschüssiges KOH in K_2CO_3 zu verwandeln, dekantirt die alkoholische von der H_2O-Lsg. und dest. den Alk. ab (H. Rose, P. A. **12**. 84; **32**. 467; Grotthuss, A. ch. **64**. 20; Sementieri, Schw. **17**. 384). — 2. Die leicht darzustellenden Ba- und Ca-Salze der Säure werden mit K_2SO_4, resp. K_2CO_3 zersetzt; das Filtr. wird eingedunstet und KH_2PO_2 mit Alk. extrahirt. — Eigenschaften. Kryst. hexagonal in Tafeln; äusserst zerfliesslich (Dulong). In schwachem Alk. leicht, in absolutem schwer lösl., in Ae. unlösl. (Wurtz, A. ch. [3] **7**. 192). Glüht man es bei Luftabschluss, so gehen zwei Fünftel des H als solches, drei Fünftel an P gebunden fort; der Rückstand besteht aus Kaliummeta- und -pyrophosphat (H. Rose; Rammelsberg, B. **5**. 492). Beim Erhitzen verbrennt es mit gelber Flamme. Mit KOH gekocht, entwickelt es H und es entsteht zuerst K_2HPO_3, dann K_2HPO_4.

Kaliumphosphite. Neutrales Kaliumphosphit K_2HPO_3. Durch Neutralisation von H_3PO_3 mit KOH im Vakuum bildet sich eine dicke, syrupartige Masse mit kleinen Kryst. (H. Rose, P. A. **9**. 28). Bei 280° getrocknet, zeigt sie die angegebene Zusammensetzung. An der Luft zerfliesslich, in Alk. unlösl. (Wurtz, A. **58**. 69; Dulong).

Einfachsaures Kaliumphosphit KH_2PO_3. H_3PO_3 wird durch KOH oder K_2CO_3 unter Anwendung von Methylorange als Indikator ges. (weniger geeignet die Umsetzung von PCl_3 mit K_2CO_3). Kryst. in monoklinen Prismen (Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. **14**. 206; Ch. C. **1892**. [1] 269). 1,72 Thle. des Salzes in 1 Thl. H_2O von 20° lösl. (Amat, C. r. **106**. 1351; B. **21**. 469c).

Mehrfachsaures Kaliumphosphit $K_2HPO_3, 2H_3PO_3$. Aus der beim Neutralisiren von H_3PO_3 mit der Hälfte oder einem Drittel K_2CO_3 erhaltenen Lsg. scheiden sich beim Verdunsten im Vakuum Krystallkrusten und sehr saure, unregelmässige Blätter ab, die bei 200° schmelzen und bei 250° unter Entwickelung von PH_3 sich zersetzen (Wurtz, A. **58**. 63).

Kaliumpyrophosphit $K_2H_2P_2O_5$ entsteht beim Erhitzen von KH_2PO_3 im Vakuum auf 150°, wurde aber bisher nicht völlig rein erhalten. In H_2O sehr lösl. unter allmählicher Rückbildung von KH_2PO_3 (Amat, A. ch. [6] **24**. 351).

Kaliumsubphosphate. Tetrakaliumsubphosphat $K_4P_2O_6 + 8H_2O$. 1 Mol. von $K_2H_2P_2O_6$ (s. unten) wird mit 2 Mol. KOH gelöst, dann eingedampft; im Exsiccator kryst. rhombische Tafeln dieses Salzes. In etwa 0,25 H_2O lösl.; die Lsg. reagirt stark alkalisch; in Alk. unlösl. Schmilzt bei 40° im Krystallwasser und ist bei 150° H_2O-frei. Bei höherer T. geht es (unter Entwickelung von PH_3 und Abscheidung von P_2O_5) in $K_4P_2O_7$ über.

Trikaliumsubphosphat, Viertelsaures Salz $K_3HP_2O_6 + 3H_2O$. Aus 1 Mol. $K_2H_2P_2O_6$ und 1 Mol. KOH ähnlich wie das vorige erhalten. Kryst. monoklin. In 0,5 Thln. H_2O lösl., verliert bei 100° Krystallwasser und verbrennt bei höherer T. zu einem Gemenge von $K_4P_2O_7$, KPO_3 und P_2O_5. Eigenschaften sonst wie bei vorigem.

Dikaliumsubphosphat, Halbsaures Salz $K_2H_2P_2O_6$. Durch Neutralisation der Säure mit überschüssigem Na_2CO_3 wird ein Hydrat

$K_2H_2P_2O_6 + H_2O$ erhalten. Kryst. rhombisch, in dem doppelten Gewicht H_2O lösl., gibt beim Erhitzen unlösl. Kaliummetaphosphat. Die Hydrate $K_2H_2P_2O_6 + 3H_2O$ und $K_2H_2P_2O_6 + 2H_2O$ kryst. in rhombischen Prismen resp. schief rhombischen Tafeln aus der bei der doppelten Umsetzung von $BaH_2P_2O_6$ und K_2SO_4 bleibenden Lsg. (Haushofer, Z. Kryst. 6. 116; Dufet, Bull. soc. franç. de Minér. **14**. 206; Ch. C. **1892**. [1] 269). Beide in 3 Thln. kaltem, 1 Thl. kochendem H_2O, nicht in Alk. lösl. Die Lsg. reagirt sauer.

Monokaliumsubphosphat, Dreiviertelsaures Salz $KH_3P_2O_6$. Kryst. neben dem folgenden aus der mit der Säure vermischten Lsg. von $K_2H_2P_2O_6$. Monokline Prismen, in 1,5 Thln. kaltem, in 0,5 Thln. kochendem H_2O lösl. Die Lsg. reagirt stark sauer und wird durch Alk. gefällt. Schmilzt bei 120° zu einem hygroskopischen Gemenge von $K_2H_2P_2O_7$ und H_3PO_3. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es (H entweicht), zurückbleibt eine Schmelze aus KPO_3 und HPO_3 (oder KHP_2O_6).

Trikaliumdisubphosphat, Fünfachtelsaures Salz $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$. Am besten aus 3 Mol. $K_2H_2P_2O_6$ und 1 Mol. der Säure darzustellen. Tafeln oder Octaëder. In 2½ Thln. kaltem und ⅘ Thln. kochendem H_2O lösl., wird durch Alk. wieder in $K_2H_2P_2O_6$ und die Säure zersetzt. Eigenschaften wie bei vorigem (Salzer, A. **187**. 322; **194**. 31; Bansa, Z. f. anorg. Chem. 6. 128; Ch. C. **1894**. [1] 816).

Kaliumorthophosphate. Trikaliumphosphat, Gesättigtes oder neutrales Salz K_3PO_4. 1 Mol. H_3PO_4 treibt beim Glühen mit überschüssigem K_2CO_3 3 Mol. CO_2 aus und es bleibt eine Schmelze dieses Salzes, aus deren Lsg. in H_2O kleine, sehr leicht in H_2O lösl. Nadeln kryst. (Mitscherlich; Graham, P. A. **32**. 47). Dasselbe Salz bildet sich auch beim heftigen Glühen von KH_2PO_4 mit KOH oder mit 2 Mol. K_2CO_3 als emailartige, feste, nur in heissem H_2O lösl. Masse, aus deren Lsg. in der Kälte Krystallkörner ausgeschieden werden (Darracq, A. ch. **40**. 176). Aus den Lsgn. in HCl und HNO_3 wird es durch Alkalien wieder ausgefällt. Zur Darstellung im Grossen kann man Thomasschlacken oder Calciumphosphate mit K_2SO_4 und Kohle schmelzen (Imperatori, Ch. C. **1887**. 48). Ueber die Einwirkung von S auf die Lsg. s. Filhol und Senderens (C. r. 96. 1051; Ch. C. **1883**. 376). Alle Orthophosphate werden durch ges. NH_3-Flüss. theilweise gefällt, indem schwer lösl. $(NH_4)_3PO_4$ entsteht (Giraud, Bl. **43**. 552; B. **18**. 427c). Neutralisationswärme von $2H_3PO_4$ (gel.) und $3K_2O$ (gel.) +36900 cal. (Graham **1845**; Berthelot und Longuinine, C. r. **81**. 1011; Ch. C. **1876**. 25).

Dikaliumphosphat, Zweidrittelgesättigtes oder einfachsaures Salz K_2HPO_4. Eine mit K_2CO_3 eben ges. Lsg. von H_3PO_4 gibt nach Berzelius beim Verdampfen unregelmässige Kryst. von K_2HPO_4. Graham erhielt dieses Salz nicht kryst. (Ueber die Darstellung im Grossen aus K_2S und H_3PO_4 s. Clemm, Ch. C. **1879**. 608.) Verliert beim Erhitzen ½ Mol. H_2O und geht in $K_4P_2O_7$ über. Neutralisationswärme: H_3PO_4 (gel.) + H_2O (gel.) = +26000 cal. (Graham **1845**; Berthelot und Louguinine, C. r. **81**. 1011; Ch. C. **1876**. 25).

Monokaliumphosphat, Drittelgesättigtes oder zweifachsaures Salz KH_2PO_4. Entsteht beim Neutralisiren von K_2CO_3 mit H_3PO_4, bis die Flüss. blaues Lackmuspapier vorübergehend röthet, oder bei

genauem Neutralisiren von H_3PO_4 mit KOH; das Salz kryst. dann aus alkalischer Mutterlauge (Mitscherlich). Ueber die Darstellung im Grossen s. Petraeus (Ch. C. **1888**. 134). Quadratische Kryst. (Mitscherlich, P. A. **49**. 364; Gmelin-Kraut II. **1**. 31) vom SG. 2,298 bis 2,35 (Schiff, A. **112**. 88; J. **1859**. 16), 2,403 (Buignet, J. **1861**. 15), 2,321, bezogen auf H_2O von 4° (Schröder, Dichtigkeitsmessungen **1873**). Geschmack und Reaktion sauer. In H_2O leicht, in Alk. unlösl. (Vauquelin, Mitscherlich, A. ch. **19**. 364). In 20%iger Kaliumacetat-Lsg. lösl. (Stromeyer). Die Kryst. verändern sich erst oberhalb 204° und schmelzen zu einem klaren, beim Erkalten undurchsichtig werdenden Glase von KPO_3. Spez. Wärme zwischen 17 und 18° 0,208 (Kopp, Spl. III. **1**. 289). Neutralisationswärme von 2 Mol. H_3PO_4 (gel.) und 1 Mol. K_2O (gel.) +14400 cal. (Graham, Berthelot und Louguinine l. c.).

Von Staudenmayer (Z. f. anorg. Chem. **5**. 383; Ch. C. **1894**. [1] 193) sind zwei Sättigungsstufen zwischen K_2HPO_4 und KH_2PO_4 bezeichnende Salze, sowie ein übersaures Salz dargestellt worden:

$2K_2HPO_4, KH_2PO_4 + H_2O$, aus der Lsg. von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1/3 Mol. K_2CO_3. Rhombische Kryst., sehr llösl. und zerfliesslich. Bildet beim Umkrystallisiren Monokaliumphosphat. — Soll mit dem von Berzelius (Lehrb. 1845. 3. 136) beschriebenen Dikaliumphosphat identisch sein.

$3K_2HPO_4, KH_2PO_4 + 2H_2O$ wird wie das vorige erhalten, wenn man statt K_2CO_3 KOH anwendet. Sehr zerfliesslich.

KH_2PO_4, H_3PO_4, aus den Lsgn. der Komponenten gebildet. Lange Nadeln, S. 127°; schmeckt und reagirt stark sauer. Beim Glühen bleibt ein Rückstand von Kaliummetaphosphat.

Kaliumpyrophosphate. Neutrales Kaliumpyrophosphat $K_4P_2O_7$. Aus einer (noch schwach sauer reagirenden) Lsg. von H_3PO_4 in alkoholischem KOH scheidet sich beim Zusatz von Alk. allmählich ein sauer reagirender Syrup ab, ein Gemenge von KH_2PO_4 und K_2HPO_4. Dieser, zur Trockne verdampft und geglüht, hinterlässt lösl. $K_4P_2O_7$ und die in H_2O unlösl. Modifikation von Kaliummetaphosphat. Die Lsg. des ersteren erstarrt über H_2SO_4 zu einer weissen strahligen Masse von $K_4P_2O_7 + 3H_2O$. Bei 100° verliert das Salz 1 Mol., bei 180° 2 Mol. H_2O und ist bei 300° wasserfrei (Schwarzenberg, A. **65**. 134). Das wasserfreie Salz kann auch durch Glühen von K_2HPO_4 (Graham), beim Eintropfen von $POCl_3$ in Kalilauge neben Ortho- und Metaphosphat, sowie durch Behandeln von H_2O-freier P_2O_5 mit alkoholischem KOH erhalten werden (Gladstone, Soc. [2] 5. 435; J. **1867**. 148). Die Lsg. reagirt alkalisch, sie geht beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit H_2O auf 280° in Kaliumorthophosphat über (Schwarzenberg l. c.; Reynoso, C. r. **34**. 795; J. **1852**. 318). Spez. Wärme zwischen 17 und 98° 0,19102 (Regnault, A. ch. [3] **1**. 129; P. A. 53. 60, 243).

Saures Pyrophosphat $K_2H_2P_2O_7$ scheidet sich aus der essigsauren Lsg. des vorigen als Syrup ab, der neben H_2SO_4 zu weisser Masse erstarrt. Zerfliesslich, reagirt sauer, gibt beim Kochen kein Orthophosphat.

Die Reihe der zu den Metaphosphaten gehörenden Salze ist, seitdem physikalische Methoden zur Erforschung der Konstitution, zur Unterscheidung von polymeren und isomeren Verbindungen angewendet werden, bedeutend ausgedehnt und eine systematische Gruppirung der hierher gehörenden Salze noch nicht durchführbar. In der Beschreibung sind die bisher gebräuchlichen Namen, sowie die frühere Anordnung noch beibehalten worden.

Kaliummetaphosphate. Monometaphosphat, unlösliches Metaphosphat KPO_3 bildet sich beim Zusammenschmelzen von 2 Mol. KOH mit etwas mehr als 2 Mol. H_3PO_4 (Fleitmann, P. A. 78. 250; J. **1849**. 236). Wird auch durch Erhitzen von Monokaliumphosphat bis zum Glühen der Schmelze gewonnen (Graham, P. A. 32. 64); ferner durch Schmelzen von 2 Thln. $KClO_3$ mit 1 Thl. H_3PO_4 und Extrahiren der Masse mit H_2O (Maddrell, A. 61. 62; J. **1847/48**. 355); es bleibt dann als weisses, in H_2O fast unlösliches, aber in Säuren, selbst verd., lösl. Pulver zurück. SG. 2,258 bei 14,5° (Clarke, Am. [4] 14. 281; J. **1877**. 43; Ch. C. **1877**. 785). Reaktionen siehe bei der Säure, vergl. auch Gmelin-Kraut II. 1. 32. Ebenfalls aus Orthophosphorsäure entstehen zwei von Tammann (J. pr. [2] 45. 417) als K-α- und β-Metaphosphate bezeichnete Modifikationen. Durch Entwässern glasig gewordene Phosphorsäure, in H_2O gelöst und mit KOH übersättigt, gibt einen krystallinischen Niederschlag, K-β-Metaphosphat. Aus entwässerter, aber nicht glasiger Phosphorsäure entsteht auf dieselbe Weise K-α-Metaphosphat (vielleicht ein Hexametaphosphat). Das erstere Salz wird auch aus zerflossenem P_2O_5 erhalten, wenn man mit K_2CO_3 neutralisirt; zuerst fällt KH_2PO_4, nach dem Eindampfen der übrigen Lsg. ein krystallinischer Niederschlag eines Kaliummetaphosphats. Es enthält 15,8 % H_2O und erweist sich nach allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem aus glasiger Phosphorsäure dargestellten β-Metaphosphat. In feuchtem Zustande gehen beide Modifikationen in KH_2PO_4 über.

Kaliumdimetaphosphat. Durch Umsetzung des Cu-Salzes mit wässerigem H_2S erhält man eine Lsg., aus der Alk. einen Syrup fällt, der allmählich kryst. Nach Tammann (l. c.) besitzt dieses früher als Dimetaphosphat $K_2P_2O_6 + H_2O$ betrachtete Salz die Zusammensetzung des Kaliumtrimetaphosphats $K_3P_3O_9$, während das bisherige Kaliumtrimetaphosphat eigentlich Kaliumdimetaphosphat ist. Geschmack salzig bitter; in 1,2 Thln. kaltem H_2O lösl. Durch schwaches Glühen wird es in H_2O unlösl. Bei Weissglut flüssig, erstarrt bei raschem Abkühlen kryst. und ist dann in H_2O und schwachen Säuren unlösl.

Kaliumtrimetaphosphat. Ueber die Zusammensetzung siehe das vorige Salz. Wird aus KNH_4HPO_4 durch mehrmaliges starkes Erhitzen unter Vermeidung des Schmelzens dargestellt (Lindbom, B. 8. 123); auch aus Baryumtrimetaphosphat durch Umsetzung mit K_2SO_4 kryst. (ohne H_2O) erhalten (Tammann, O. 6. 124).

Kaliumsalze der Thiophosphorsäuren. H. Rose (P. A. **24**. 313) beschreibt ein Schwefelphosphorkalium $4K_2S_2, P_2S_3$, das als weisse Masse entsteht, wenn man PH_3 über K_2S_7 (s. dieses) leitet; es löst sich in H_2O unter Bildung von H_3PO_4 und H_2S und entwickelt mit

Säuren H_2S, wobei S niederfällt. Aehnliche Salze von nicht genau bestimmter Zusammensetzung sind ferner bei Behandlung von KSH mit PH_3 (H. Rose), sowie beim Vermischen der Lsgn. von P_2S_5 mit K_2S oder KOH (Berzelius, P. A. 7. 158; A. 46. 129, 277) erhalten worden. Nach Glatzel (Z. f. anorg. Chem. 4. 186; Ch. C. **1893.** [2] 349) entsteht K_3PS_4 durch Einwirkung von P_2S_5 auf trockenes KCl; H_2O und Säuren zersetzen es unter Entwickelung von H_2S. Kubierschky (J. pr. 139. 94) stellte die folgenden Salze dar:

K_3PSO_3 + 12H_2O. In mässig konz. Kalilauge wird allmählich gepulvertes P_2S_5 eingetragen (im Verhältniss 6KOH zu P_2S_5) und abgekühlt. Zuerst entsteht Dithiophosphat $K_3PS_2O_2$, das durch Alk. aus der auch Kaliumsulfide enthaltenden Lsg. ausgefällt wird. $K_3PS_2O_2$ zerfällt beim Erwärmen seiner Lsg. auf 90° in H_2S und K_3PSO_3, das durch Alk. als ölige Flüss. abgeschieden wird.

$K_3PS_2O_2$. Bei der Darstellung des vorigen Salzes entsteht als Nebenprodukt auch Trithiophosphat (K_3PS_3O). Dieses zerfällt mit H_2O in H_2S und $K_3PS_2O_2$; letzteres zersetzt sich leicht weiter in K_3PSO_3, das durch $CaCl_2$ leicht nachzuweisen, mit dem es eine charakteristische Trübung gibt. Krystalle nicht erhalten.

Amidophosphorsäure $PO(OH)_2NH_2$, von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. **1891.** [1] 815) dargestellt, bildet zwei K-Salze:

$PO(OH)(OK)NH_2$, saures Salz, sechseckige Sterne und Rhomboëder, llösl. in kaltem H_2O, unlösl. in Alk. In Lsg. geht es beim Erhitzen schnell, in der Kälte allmählich in $KH(NH_4)PO_4$ über.

$PO(OK)_2NH_2$, neutrales Salz, in H_2O sehr llösl., wird beim Kochen nicht merklich zersetzt.

Die **K-Salze der Phosphamin- und Phosphorstickstoffsäuren** werden gewöhnlich durch Neutralisation der Säuren mit K_2CO_3 gebildet:

Kaliumpyrophosphaminat aus dem Fe-Salz durch KOH; gummiartige, zerfliessliche Masse, in Alk. unlösl. (Gladstone, A. 76. 85; J. 1850. 282; Gladstone und Holmes, Soc. 2. 237).

Kaliumpyrophosphortriaminat $KP_2O_4(NH_2)_3$, weiss, in H_2O unlösl. (Gladstone, Soc. 4. 10; Ch. C. **1866.** 345; J. **1866.** 146).

Kaliumpyrophosphornitrilat, Tetraphosphorpentazotsaures Kali KP_2O_4N, weiss, unlösl. (Gladstone, Soc. 6. 268; J. **1868.** 191).

Kalium und Arsen.

Kaliumarsenite. Saures Kaliumarsenit $2KH(AsO_2)_2 + H_2O$. As_2O_3, mit Kalilauge behandelt, so dass erstere im Ueberschuss bleibt, gibt eine ölige, alkalisch reagirende Flüss., aus der Alk. rechtwinkelige Prismen des genannten Salzes abscheidet (Pasteur, A. 68. 309). In der Medizin als Fowler'sche Tropfen verwendet.

Neutrales Kaliumarsenit $KAsO_2$. Die Lsg. des vorigen, mit K_2CO_3 gekocht, geht unter Entweichen von CO_2 in die Lsg. von $KAsO_2$ über, welches durch Alk. als syrupdicke Masse ausgeschieden wird.

$K_3AsO_3, 10K_2SO_4$, in Prismen von hexagonalem Habitus aus der

Lsg. der Komponenten erhalten (Stavenhagen, Z. f. angewandte Ch. 1894. 165; Ch. C. 1894. [1] 816).

Kaliumpyroarsenit $K_4As_2O_5$ wird aus der Lsg. des sauren Kaliumarsenits, nachdem man KOH im Ueberschuss zugemischt hat, durch Alk. gefällt. (Pasteur).

Kaliumarsenit und As_2O_3 vereinigen sich mit Kaliumhalogeniden zu Doppelverbindungen. Die Lsg. von Kaliumarsenit in Essigsäure gibt mit einer Lsg. von KJ einen pulverigen Niederschlag von $2KJ, 3As_2O_3 + H_2O$ (Harms), nach der Auffassung von Geuther: $K_2O, 2As_2O_3 + As_2O_2J_2 + H_2O = KH(AsO_2)_2 + AsOJ$. Auf ähnliche Weise erhielten Emmet und Harms (A. 91. 37) die Verbindungen: $2KJ, 6KAsO_2 + 3H_2O$ und $2KJ, 3As_2O_3 + H_2O$. Schiff und Sestini (A. 228. 72) betrachten diese Verbindungen als Gemenge von $2KJ + 4As_2O_3$ und $2KJ + 4As_2O_3 + H_2O$. Die vermischten Lsgn. von Kaliumarsenit und KJ scheiden nach dem Durchleiten von CO_2 eine Verbindung $KJ, 2As_2O_3$ in hexagonalen Krystallen ab, die in kaltem und heissem H_2O schwerlösl. ist und dadurch zersetzt wird; bei 350° zerfällt sie in J, As_2O_3 und Kaliumarsenit (Rüdorff, B. 19. 2668). As_2O_3 vereinigt sich unter den gleichen Umständen wie mit KJ auch mit KCl und KBr zu Doppelverbindungen: $KCl, 2As_2O_3$ und KCl, As_2O_3, Krystallkrusten resp. sechsseitige Blättchen, die durch H_2O oder beim Erhitzen auf 240° zersetzt werden. $KBr + 2As_2O_3$ kryst. in sechs- oder zwölfseitigen Säulen aus einer Lsg. von KBr in einem heissen Gemisch der Lsgn. von Kaliumarsenit und K_2CO_3; zerfällt bei 300° (Rüdorff, B. 22. 2674).

Kaliumarseniate. Trikaliumarseniat K_3AsO_4. Kryst. aus einer sehr konz. Lsg. des zweifachsauren Salzes in zerfliesslichen Nadeln (Graham, P. A. 32. 47).

Dikaliumarseniat K_2HAsO_4. Aus dem zweifachsauren Salz und 1 Mol. KOH gebildet; ist nicht kryst. erhalten worden.

Monokaliumarseniat KH_2AsO_4. Wird dargestellt, indem man gleiche Theile As_2O_3 und KNO_3 zusammenschmilzt, dann in H_2O löst und die Lsg. verdampft. Kryst. in luftbeständigen Quadratoctaëdern, die in Rothglühhitze unter H_2O-Verlust schmelzen (es entstehen dabei pyro- und metaarsensaures Kali, die aber beim Auflösen unter H_2O-Aufnahme wieder in saures Orthoarseniat übergehen). Die Lsg. reagirt sauer. SG. 2,851 (Schröder). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,168°, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 30,2 (Raoult, C. r. 98. 510).

Kaliumsulfarsenite. $KAsS_2$ und K_3AsS_3 entstehen durch Vereinigung von As_2S_3 mit K_2S, auch durch Erhitzen von Kaliumsulfarseniat. K_3AsS_3 wird als weisses Pulver aus der Lsg. von As_2S_3 in K_2S gefällt. Die Lsgn. sind sehr unbeständig. (Andere Salze beschrieb Berzelius.) Durch Nilson sind folgende Salze aus dieser Gruppe bekannt geworden:

$K_2S, 3As_2S_3 + 2H_2O$. Die kochende konz. Lsg. von K_2CO_3 wird mit As_2S_3 ges.; es entwickeln sich CO_2 und H_2S; As_2S_3 fällt aus. Sättigt man mit sulfarseniger Säure und filtr. von As_2S_3 ab, so erstarrt die Lsg. zu einer hellgelben amorphen Masse, die allmählich zerfliesst und rothe Körper oder prismatische Kryst. von der angegebenen Zusammensetzung zurücklässt. Sie schmelzen zu einer dunklen Masse und werden von KOH und $NaCO_3$ gelöst (J. pr. [2] 12. 21).

$K_2S, As_2S_3 + 5H_2O$. Die mit As_2S_3 ges. Lsg. von KSH oder K_2S setzt unter dem Exsiccator im Vakuum diese Verbindung in rothen Kryst. ab, die sich in H_2O nicht vollständig wieder lösen. Daneben entsteht auch ein brauner Körper, der mit H_2O eine blutrothe gelatinöse Masse gibt, in welcher KOH das Salz $3K_2S, 2As_2S_3 + 8H_2O$ erzeugt (es entsteht auch durch Behandlung von $K_2S, As_2S_3 + 5H_2O$ mit H_2O).

Kaliumsulfarseniate. **$K_4As_2S_7$** (aus K_2HAsO_4 und H_2S erhalten), eine gelbe Masse;

K_3AsS_4 (aus der Lsg. des vorigen als ölige, krystallisch erstarrende Flüss. gefällt (auch aus $KAsS_2$ und einem Ueberschuss von KSH);

$KAsS_3$ (aus der Mutterlauge des vorigen);

KH_2AsO_3S, das beim Durchleiten von H_2S durch eine Lsg. von K_2HAsO_4 sich in weissen Kryst. abschied (Péan de St. Gilles, A. ch. [3] 57. 224; siehe auch Fehling's Handwörterbuch I. 760). Nilson stellte noch die folgenden Salze dar:

$3K_2S, As_2S_5 + 2H_2O$. Die mit As_2S_3 ges. Lsg. von KSH oder K_2S wird mit dem doppelten Volumen KSH versetzt und im Vakuum verdunstet; es entwickelt sich H_2S und As fällt nieder; aus der gelben Flüss. schiessen schwachgelb gefärbte rhombische Kryst. an, die in H_2O llösl. HCl fällt aus der Lsg. As_2S_5.

$K_2O, As_2S_2O_3 + 2H_2O$ war schon Cloez bekannt, ist aus der durch Kochen von As_2S_3 mit K_2CO_3 hergestellten hellgelben Masse (siehe $K_2S, 3As_2S_3 + 2H_2O$) bei Behandlung mit Alk. in farblosen, spitzen Kryst. erhalten worden, die in kaltem H_2O schwerlösl. sind, beim Erhitzen unter H_2O-Verlust gelb werden (Nilson l. c.).

Kaliumarsenfluoride. Marignac (A. **145**. 249) erhielt durch Auflösen von Kaliumarseniat in HFl:

$AsFl_3, KFl + {}^1/_2H_2O$, durch Auflösen in wenig HFl:

$AsOFl_3, KFl + H_2O$.

Das erstere Salz, mit HFl und KFl-Lsg. versetzt, gibt:

$AsOFl_3, 2KFl + (AsFl_3, 2KFl) + 3H_2O$.

Beim Erhitzen zersetzen sich alle unter Abgabe von H_2O und HFl.

Kalium und Antimon.

Kaliumantimonit $K_2O, 3Sb_2O_3 = K_2Sb_6O_{10}$ scheidet sich aus der siedenden Lsg. von 2 Thln. KOH in 2 Thln. H_2O, die 1 Thl. Sb_2O_3 suspendirt enthält, ab. Rhombische Prismen. Wird durch kaltes H_2O zerlegt und wandelt sich an der Luft schnell in Sb_2O_3 und K_2CO_3 um. $K_2O, 3Sb_2O_3 + 3H_2O$ kryst. aus der siedenden ges. Lsg. von Sb_2O_3 in KOH in rektangulären Blättchen (Cormimboeuf, C. r. **115**. 1305; Ch. C. **1893**. [1] 250).

Kaliumantimoniate. Sb_2O_3 wird von KNO_3 beim Glühen sehr heftig angegriffen, Sb wird unter Verpuffen oxydirt. Bei Anwendung eines genügenden Ueberschusses von KNO_3 findet sich in der Schmelze nur Kaliumantimoniat (neben KNO_3 und KNO_2). Dasselbe Produkt erhält man bei Anwendung von Sb_2S_3. Die Schmelze enthält ver-

schiedene Antimoniate, die sich in der Löslichkeit in H_2O unterscheiden. Der in H_2O unlösl. Theil,

Neutrales, wasserfreies Kaliumantimoniat $KSbO_3$, entsteht nach Frémy ausschliesslich (oder vorzugsweise) bei Anwendung von 1 Thl. Sb auf 4 Thle. KNO_3. Das Salz ist in warmer Kalilauge lösl., fällt aber beim Erkalten wieder aus. Durch Kochen mit H_2O oder längere Einwirkung von kaltem H_2O löst es sich allmählich, und die eingedickte Lsg. scheidet endlich eine gummiartige, durchsichtige Masse ab. Die Zusammensetzung dieses von Frémy

Neutrales, gummiartiges Kaliumantimoniat genannten Salzes ist nach Frémy im getrockneten Zustande $2KSbO_3 + 5H_2O$, nach v. Knorre und Olschewsky (B. 18. 2353) bei 100° $2KSbO_3 + 3H_2O$ (vielleicht $K_2H_2Sb_2O_7 + 2H_2O$) (vergl. Rammelsberg, P. A. 52. 197). Das gummiartige Salz entsteht auch auf mannigfache andere Weise; beim Schmelzen des H_2O-freien (unlösl.) Salzes oder von Brechweinstein (Dexter, P. A. 100. 563) mit KOH; Oxydation einer Lsg. von Sb_2O_3 in KOH mit $KMnO_4$ (Reynoso). Rieckher (D. 145. 313) stellte es dar, indem er Sb_2S_5 mit KOH kochte und die heisse Lsg. von $KSbO_3$ und K_3SbS_4 mit $Cu(OH)_2$ digerirte; es schieden sich zunächst weisse, warzige Massen ab, die zum Theil in H_2O lösl., der Rückstand zerfloss an der Luft und gab am Ende die gummiartige Masse. Aehnlich ist das Verfahren von Duyk (Chem. Ztg. 17. Rep. 169; Ch. C. 1893. [1] 254). Das gummiartige Kaliumantimoniat ist in H_2O, namentlich in warmem, llösl. (durch NH_4Cl fällbar), NaCl-Salze geben einen zuerst gelatinösen, bald körnig werdenden Niederschlag (von metantimonsaurem Natron). Beim Erhitzen verliert das Salz H_2O und wird in kaltem H_2O schwerer lösl., H_2O-frei ist es unlösl.; durch siedendes H_2O wird es aber in den früheren Zustand zurückgeführt. Stärkere Säuren fällen aus der Lsg. des gummiartigen Salzes Antimonsäurehydrat, CO_2 fällt $2K_2O, 3Sb_2O_5$ (Heffter, P. A. 86. 427; v. Knorre u. O., l. c.), Berzelius gab die Formel: $2KH(SbO_3)_2 + 2H_2O$. Dieses **saure Kaliumantimoniat** ist, bei 100° getrocknet, $2K_2O, 3Sb_2O_5 + 7H_2O$, in kaltem und heissem H_2O schwerlösl., wird beim längeren Erhitzen mit H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 180° gelöst (die Lsg. gibt dann mit Na-Salzen sofort kryst. Niederschläge). Nach Frémy entsteht beim Erhitzen von Antimonsäure oder der vorgenannten Salze mit KOH im Silbertiegel eine Masse, deren Lsg. Kryst. eines zerfliesslichen Salzes: $\mathbf{K_4Sb_2O_7}$ (zerfliessliches Kaliumantimoniat, neutrales Kaliummetantimoniat) absetzt, das durch viel kaltes H_2O unter Abgabe von KOH in ein körniges, in kaltem H_2O ziemlich schwer lösl. Salz (körniges Kaliumantimoniat, saures Kaliummetantimoniat) umgewandelt wird. Als Formel für letzteres gibt Frémy an: $\mathbf{2KSbO_3 + 7H_2O}$. v. Knorre und Olschewsky konnten keines der beiden Salze erhalten. Die Lsg. der Schmelze von Antimonsäure mit KOH gab vielmehr mit Alk. harzartige Massen, die Na-Salze kaum fällten und in denen K und Sb in dem Verhältniss, wie in $KSbO_3$ enthalten waren (B. 20. 3044). v. Knorre und Olschewsky beschreiben ein in H_2O schwerlösl. Salz, das auf verschiedene Weise (nach der Methode von Reynoso etc.) dargestellt wurde, von der Zusammensetzung: $\mathbf{2KSbO_3 + 5H_2O}$ (vielleicht $K_2H_2Sb_2O_7 + 7H_2O$). Bei 100° waren noch 4 Mol. H_2O in dem Salze enthalten (siehe auch Frémy, J. pr. 29. 86; 34. 288; Heffter, P. A. 86. 427).

Ueber Elektrolyse von Kaliumantimoniatlsgn. siehe Bartoli und Papasogli (Ch. C. 1889. 1, 177).

Kaliumsulfantimonite. $\mathbf{K_4Sb_2S_5}$. Sb_2S_3 wird von einer konz. Lsg. von K_2S grossentheils gelöst; beim Erkalten setzen sich gelbliche octaedrische Kryst. von obiger Zusammensetzung ab, die von kaltem H_2O zersetzt werden unter Abscheidung eines gelben Niederschlages. Wendet man zum Lösen des Sb_2S_3 eine weniger konz. Lsg. von K_2S an, so entstehen beim Eindampfen hellrothe, prismatische Kryst. von $\mathbf{2Sb_2S_3, K_2S, 3H_2O}$ ($= K_2Sb_4S_7 + 3H_2O$). Wird Sb_2S_3, K_2CO_3 und S zusammengeschmolzen und das Produkt in H_2O gelöst, so erhält man aus der Lsg. rothe Kryst. von $KSbS_2$, die mit H_2O einen orangegelben Niederschlag von Sb_2S_3 geben (Ditte, C. r. **102**. 168; Ch. C. 1886. 178).

Kaliumsulfantimoniate. $\mathbf{2K_3SbS_4 + 9H_2O}$ wurde nach den allgemeinen Methoden (aus Sb_2Sb_3, S und K_2S [gelöst], Schmelzen von Sb_2S_3 mit K_2CO_3) dargestellt. Am besten durch Kochen von K_2CO_3, $Ca(OH)_2$, Sb_2S_3 und S mit H_2O zu bereiten. Das Filtr. scheidet beim Eindampfen farblose oder gelbliche Kryst. des Salzes ab. Mit Kalilauge gibt es zum Theil das Doppelsalz $K_3SbS_4, KSbO_3 + 5H_2O$ (farblos) (Schiff, A. **164**. 202; v. Fehling, Handwörterbuch I. 703).

Doppelsalze mit $\mathbf{SbCl_3}$, $\mathbf{SbJ_3}$, $\mathbf{SbFl_3}$ und $\mathbf{SbFl_5}$. Durch Vermischen der Lsgn. von KCl und KBr mit der von $SbCl_3$ wurden dargestellt:

$\mathbf{3KCl, SbCl_3}$, zerfliessliche Krystallblätter;

$\mathbf{2KCl, SbCl_3}$, trikline Säulen;

$\mathbf{SbCl_3, 3KBr + 1^1/_2 H_2O}$, gelbe Pyramiden;

$\mathbf{SbCl_3, KBr, H_2O}$ und

$\mathbf{2SbCl_3, 3KCl + 2H_2O}$ (Atkinson, Soc. **43**. 289; v. Fehling I. 670).

KJ vereinigt sich mit SbJ_3 zu den Verbindungen: $3KJ, 2SbJ_3 + 3H_2O$; $KJ, SbJ_3 + H_2O$, welche durch CS_2 zersetzt werden (Nicklès; Schäffer, Graham-Otto II. **1881**. 560).

Die Doppelsalze von KFl mit $SbFl_3$ werden auf verschiedene Weise, z. B. durch Auflösen eines Gemenges von Sb_2O_3 und K_2CO_3 in wässeriger HFl und Verdampfen erhalten.

$\mathbf{SbFl_3, KFl + KFl}$, rhombische Blättchen oder spitze Octaëder, von saurer Reaktion, in 9 Thln. H_2O von 13° lösl., in Alk. und Ae. unlösl. S. 120°; wirkt in feuchtem Zustande auf Glas.

$\mathbf{SbFl_3, KFl}$, grosse, rhombische Octaëder oder glänzende Prismen, in 2,8 Thln. H_2O löl. (de Haën, Ch. C. **1889**. [1] 176; Frölich, Ch. C. **1891**. [1] 176).

$SbFl_3$ kryst. mit $KHSO_4$ zusammen und bildet damit die Verbindung: $SbFl_3, KHSO_4$ (Frölich l. c.). $SbFl_3, K_2SO_4$ wird in ähnlicher Weise wie $SbFl_3, KFl$ dargestellt (de Haën l. c.).

Die Verbindungen mit $SbFl_5$ kryst. aus den Lsgn. der Komponenten:

$\mathbf{SbFl_5, KFl}$, auch aus der Lsg. des gummiartigen Kaliumantimoniats in HFl erhalten; luftbeständige, sehr lösl. Tafeln.

Mit überschüssigem KFl entsteht $\mathbf{SbFl_5, KFl + KFl + 2H_2O}$, monokline Kryst., S. 290°.

Doppelsalze von KJ mit SbJ_3 entstehen durch Zusammenwirken von J, Sb und einer ges. Lsg. von KJ:

$3KJ,SbJ_3 + 3H_2O$, rechtwinkelige Tafeln;

$KJ,SbJ_3 + H_2O$ (Nicklès, C. r. **51.** 1097; Ch. C. **1861.** 239; J. **1860.** 176).

Kalium und Wismuth.

Kaliumsalze der Wismuthsäure. Die Zusammensetzung der bisher dargestellten Salze ist noch unsicher. Das Salz $KHBi_2O_6$ von Arppe (P. A. **64.** 237; A. **56.** 237) (durch Kochen von $HBiO_3$ mit KOH als rothes Pulver erhalten) ist nach Muir (Soc. **1876.** [1] 144) die Säure selbst. Eine Verbindung mit der von Arppe angegebenen Zusammensetzung erhielt Jacquelain [A. ch. **66.** 13] durch Calciniren von Bi mit K_2CO_3. Nach Geuther (Jenaische Zeitschr. f. Naturw. 13; Suppl. 1. 148) existiren saure Salze, nach der allgemeinen Formel $2KBiO_3 + nBi_2O_5$ zusammengesetzt (von rothbrauner bis violettbrauner Farbe); Muir und Carnegie erhielten solche sauren Salze von der Zusammensetzung $(KO)_2Bi_2O_3$ und $KOBi_3O_5$ als braune oder rothe Krystallisationen aus $HBiO_3$ und K_2CO_3. Geuther beschreibt auch basische Salze.

Doppelverbindungen mit $BiCl_3$, BiJ_3, $Bi_2(SO_4)_3$, $Bi_2(S_2O_3)_3$. Gewöhnlich aus den Lsgn. der Komponenten krystallisirend.

$BiCl_3,2KCl + nH_2O$ (Wurtz, Dictionnaire d. ch. I. 607).

$BiCl_3,3KCl$ (Arppe; Berzelius, J. **25.** 279).

$BiCl_3,2KBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Atkinson, Soc. **1883.** 292).

J. Remsen (Am. **1892.** 104) beschreibt die folgenden Doppelsalze:

$BiCl_3,2KCl + 2H_2O$ (schon Jacquelain bekannt [A. ch. **66.** 113]); aus der Lsg. von Bi_2O_3 in HCl und 2 Mol. KCl; luftbeständige Kryst.

$BiCl_3,KCl + H_2O$ ($2\frac{1}{2}$ Mol. Bi_2O_3 und 2 Mol. KCl in HCl gelöst), luftbeständige Nadeln. Ein Salz mit 3KCl beobachtete J. Remsen nicht.

$BiJ_3,2KJ$, braune Tafeln.

$(BiJ_3)_2,3KJ,BiJ_3,3KJ$ (Nicklès).

Das letztere Doppelsalz erhielt auch Astre (C. r. **110.** 525, 1137; Ch. C. **1890.** 2, 56) aus J, Bi und KCl als rubinrothe Blättchen.

Aus der Lsg. von BiJ_3 in Essigäther und KJ kryst. **$(BiJ_3)_2,3KJ + 2H_2O$** in braunen, quadratischen Kryst. (Astre l. c.).

$BiJ_3,4KJ + KJ$ (Arppe l. c. 284).

$K_2SO_4,Bi_2(SO_4)_3 = KBi(SO_4)_2$ wurde aus $BiCl_3,2KCl$ durch H_2SO_4 in Nadeln oder Tafeln erhalten; durch kochendes H_2O wird die Verbindung in $(BiO)_2SO_4$ und K_2SO_4 zersetzt (Berzelius, J. **25.** 286).

$K_3Bi(SO_4)_3$ fällt beim Vermischen der salpetersauren Lsg. von Bi mit K_2SO_4 als krystallinischer Niederschlag.

$K_2H(BiO)(SO_4)_2$.

$K_3Bi(S_2O_3)_3 + H_2O$ wird aus einem Gemisch alkoholischer Lsgn. eines Bi-Salzes und Natriumthiosulfat durch K-Salze als gelber Niederschlag gefällt. In langen, gelbgrünen Nadeln kryst. erhält man die Verbindung, wenn man 1 Thl. KCl, 3 Thle. kryst. $Na_2S_2O_3$ und $BiCl_3$, enthaltend 1 Thl. Bi, in H_2O löst, durch Alk. fällt, in H_2O wieder löst

und mit Alk. erh., bis eben eine Trübung entsteht; im Dialysator mit **konz. Alk. in Berührung** gebracht, scheidet die Lsg. Kryst. ab, die im **trockenen Zustande an** der Luft unveränderlich sind, feucht dagegen **sich leicht, unter Bildung** von Bi_2S_3, zersetzen.

Kalium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffkalium. Durch direkte Vereinigung von C mit K in **der Glühhitze entsteht** eine schwarze, H_2O zersetzende Masse. Sie tritt **auch bei der Darstellung** des K auf und findet sich in den Vorlagen, **in denen die** K-Dämpfe kondensirt werden (Davy; Berzelius). Sehr **ähnlich ist das** aus Acetylengas und K zu erhaltende Acetylenkalium C_2K_2 (Berthelot, Bl. [2] 5. 188; J. **1866.** 514).

Kohlenoxydkalium COK_2 (?). In der schwarzen Masse, welche bei **der Darstellung** von K auftritt, findet sich hauptsächlich diese Verbindung, welche auch aus reinem CO (das durch Pyrogallussäure von O befreit ist) und dem Metall durch schwaches Erhitzen (auf 80°) dargestellt werden kann. Bei der Bereitung nach letzterem Verfahren erhält man einen grauen, krystallinischen Ueberzug des K, der nach einiger Zeit unter rapider Absorption von CO und Wärmeabgabe sich in eine rothe Masse verwandelt. Nach Brodie (A. **113.** 357) geben 100 Thle. K 171,6 Thle. der Verbindung, welches Verhältniss der Formel KCO (oder eines Polymeren derselben) entspricht. Unter Steinöl ist die Verbindung beständig, mit H_2O aber zersetzt sie sich unter heftiger Explosion; sogar im trockenen Zustande detonirt sie zuweilen. Wasserfreier Alk. zerlegt sie, KOH geht in Lsg. und es bleibt ein rothes Pulver, das rhodizonsaure Kali (Will, A. **118.** 177, 187), woraus sich durch Oxydation leicht krokonsaures Kali bildet. HCl verwandelt es bei Luftabschluss in eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, Trihydrokarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$, die in H_2O llösl. ist und mit Basen Salze bildet, die sich an der Luft schwarz oder roth färben. Durch Oxydation, erst an der Luft, dann mit HNO_3 geht sie in Dihydrokarboxylsäure $H_8C_{10}O_{10}$ und Oxykarboxylsäure $H_{26}C_{10}O_{23}$ über, ebenfalls krystallisirende Verbindungen. Durch Einwirkung von Luft auf Kohlenoxydkalium entsteht die Hydrokarboxylsäure $H_4C_{10}O_{10}$, die mit H_2O in Dihydrokarboxylsäure und Rhodizonsäure $C_5H_4O_6$ übergeht.

Das aus Kohlenoxydkalium durch weitere Aufnahme von CO entstandene rothe Produkt enthält K-Salze der Karboxylsäure $C_4H_{10}O_{10}$, aus denen durch Säuren unter H_2O-Aufnahme Rhodizonsäure hervorgeht. Endprodukt bei der Oxydation von Kohlenoxydkalium ist Kaliumoxalat (siehe Graham-Otto. III. **1884.** 219; Brodie, Soc. **12.** 269; A. ch. [3] 59. 199; Lerch, A. W. **45.** 721; A. **124.** 20).

Kaliumkarbonyl KCO erhielt Joannis (C. r. **116.** 1518; Ch. C. **1893.** [2] 355), als er in die Lsg. von Kaliumammonium in flüssigem NH_3 bei —50° trockenes CO einleitete; die zuerst braunrothe Lsg. färbte sich blau, dann röthlichweiss und hinterliess nach Verdampfen des NH_3 einen röthlichweissen Rückstand. Im zugeschmolzenen Rohr färbt sich die Substanz dunkler und explodirt bei 100°. Zerfliesst in

Berührung mit Wasserdampf, färbt sich braun und ist dann mit gelber Farbe in H_2O lösl.

Kaliumkarbonat.

Alkali vegetabile fixum.

K_2CO_3; MG. 137,91; 100 Thle. enthalten 56,60 K, 8,68 C, 34,72 O.

Bildung. Ueber die direkten Bildungsweisen: Einwirkung von K auf CO_2 und H_2O, Neutralisation von KOH mit CO_2 siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 78; II. 1. 18); Channing (A. 56. 161); sie sind für die Darstellung von keiner Bedeutung. Die chemischen Vorgänge, welche allen Darstellungsweisen zu Grunde liegen, sind zweierlei Art:

1. Zersetzung der organischen K-Verbindungen durch Erhitzen. Die K-Salze mit flüchtigen, anorganischen Säuren, z. B. KNO_3, geben beim Glühen mit Kohle ebenfalls das Karbonat.

2. Doppelte Umsetzung von Karbonaten verschiedener Metalle ($CaCO_3$, $MgCO_3$ etc.) mit K-Salzen (KCl, K_2SO_4). Zuweilen wird durch besondere Leitung des Prozesses zunächst KOH dargestellt und dieses direkt mit CO_2 in K_2CO_3 übergeführt. Saures Kaliumkarbonat $KHCO_3$ zerfällt beim Erhitzen in K_2CO_3, CO_2 und H_2O; eine Reaktion, von der bei Darstellung des reinen K_2CO_3 Gebrauch gemacht wird.

Darstellung. Zur Darstellung im Laboratorium eignen sich am besten die Methoden der Zersetzung organischer K-Verbindungen. Ausgangsmaterial ist ausschliesslich der Weinstein (saures Kaliumtartrat). Dieser wird nach der Reinigung in eisernen Tiegeln verkohlt, die Weinsteinkohle mit heissem H_2O ausgelaugt und das Filtr. zur Ausscheidung von $CaCO_3$ einige Zeit sich selbst überlassen, wieder filtr., in einem Fe-, Ag- oder Pt-Gefäss zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3 Thln. kaltem H_2O ausgelaugt, vom Ungelösten dekantirt und wieder zur Trockne verdampft. Das Produkt, Weinsteinsalz, Sal tartari, Kali carbonicum e tartaro enthält noch Verunreinigungen, namentlich Ca-Salze, von denen es durch Waschen mit kaltem H_2O (Wackenroder), Umkryst. aus siedendem H_2O oder durch Kochen mit sehr verd. HCl (Stürenberg und Dulk, N. Br. Arch. 20. 60) befreit werden kann. Das so gewonnene Salz ist selbst für medizinische und analytische Zwecke brauchbar. Stas (AG. und Prozent. 340) behandelt gepulverten Weinstein mit HCl-saurem H_2O, trocknet, um SiO_2 unlösl. zu machen, und entfernt die Na-Salze durch Umkryst. Jetzt erst wird der Weinstein im Ag-Tiegel verkohlt. Will man aus Weinstein nicht nur K_2CO_3, sondern auch einen Theil der Weinsäure gewinnen, so lässt man Kalkmilch einwirken und erhält dadurch eine Lsg. von neutralem Kaliumtartrat neben einem Niederschlage desselben Ca-Salzes. Aus ersterem wird K_2CO_3 bereitet (Gatty, D. 120. 65; J. 1851. 689; Wagner, W. J. 1861. 206; siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 20). KCN, eine häufige (durch den N-Gehalt der organischen Stoffe bedingte) Verunreinigung, kann sicher nur durch wiederholtes Lösen des Präparates und Verdampfen beseitigt werden.

Ein anderes Ausgangsmaterial ist saures Kaliumoxalat (Sauerkleesalz), das gegenwärtig billig aus künstlicher Oxalsäure zu erhalten ist.

Weinstein mit KNO_3 gemengt verpufft beim Glühen; es hinterbleibt bei Anwendung von 2 Thln. Weinstein auf 2 Thle. KNO_3 eine schwarze Masse (schwarzer Fluss, K_2CO_3 und C), bei Anwendung von 1 Thl. Weinstein und 1 Thl. KNO_3 eine weisse Masse (weisser Fluss), C-freies K_2CO_3 mit unzersetztem KNO_3 und KNO_2. Auch bei dieser Darstellungsmethode bildet sich KCN (Wackenroder), nach Engelhardt und Wicke (A. 94. 43; J. 1855. 332) Kaliumcyanat. KNO_3, mit Kohle verpufft, gibt das sogen. Nitrum fixum, K_2CO_3 mit etwas KNO_2 und KCN verunreinigt (Wackenroder; Riegel, N. J. Ph. 3. 263; J. 1855. 332; Zinkeisen, J. Ph. 1856. 65; Brown, B. 18. 2010). Zur Darstellung im Kleinen kann man auch eine Lsg. von KCl mit Ammoniumbikarbonat unter Zusatz von Alk. fällen.

Darstellung in der Technik. Fast alle von der Natur dargebotenen Formen, in denen K-Verbindungen in reichlicherer Menge enthalten sind, liefern das Material zu der Darstellung von K_2CO_3, werden aber in sehr verschiedenem Maasse benutzt. Der zum Theil recht bedeutende Kaligehalt der in den Gesteinen vorkommenden Mineralien wird kaum ausgebeutet. Da das Kali durch Zersetzung der Gesteine in den Erdboden gelangt, von hier als für den Lebensprozess nothwendiger Bestandtheil von den Pflanzen aufgenommen und in ihnen konz. wird, so ist die Pflanzensubstanz eine sehr geeignetes Material für die Darstellung von K_2CO_3. Dazu kommt, dass der grösste Theil der in den Pflanzen vorkommenden K-Verbindungen organischer Natur ist (namentlich Salze der Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure), so dass man aus ihnen durch einfaches Glühen K_2CO_3 erhält. Früher stellte man K_2CO_3 auch in der Technik fast ausschliesslich aus Pflanzenaschen dar. Die grösste Ausbeute würde die Asche von saftreichen Pflanzentheilen geben, gewöhnlich aber verwendet man Holzasche (in Russland, Nordamerika, Ungarn). Von den Bestandtheilen der Holzasche sind etwa 15 bis 30% in H_2O lösl. Verbindungen, davon in der Buchenholzasche ca. 12 bis 15% K_2CO_3, im Eichenholz ca. 7%, die anderen sind K_2SO_4, Na_2CO_3 (bis 12%), sehr wenig NaCl; die in H_2O unlösl. $CaCO_3$, MgO, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, SiO_2, FeO_3, Al_2O_3, häufig auch MnO (Böttinger, A. 50. 407; Hertwig, A. 46. 97; Deninger, A. 44. 443; Graham-Otto III. 1884. 206); Rebenasche enthält ca. 29% K_2CO_3; noch reicher ist die Asche krautartiger Pflanzen, wie Sonnenblumen, Tabak, Kartoffel, Equisetum (Hazard, A. P. [2] 1. 65; W. J. 1859. 175; Fresenius, J. pr. 70. 85; W. J. 1857. 123). Die Pflanzenaschen werden in Holzbottichen (Aeschern) ausgelaugt (konz. Lauge scheidet oft beim Erkalten das meiste K_2SO_4 aus), die Lsgn. in eisernen Pfannen (Pott), gegenwärtig in Calciniröfen zur Trockne oder soweit verdampft, dass sie beim Erkalten eine braune Krystallmasse geben. (Der Rückstand von der Lsg., Seifensiederasche, enthält Calciumphosphat und dient deswegen als Düngemittel, auch als Material für Salpeterhaufen in Salpetersiedereien.) Die beim Verdampfen der Lsg. zurückgebliebene Krystallmasse wird in Flammenöfen geglüht, bis die organische Substanz verbrannt und

alles H_2O verjagt ist. Das Produkt, die gebrannte oder calcinirte Pottasche, Cineres clavellati, enthält von lösl. Bestandtheilen ausser K_2CO_3 noch KCl, K_2SO_4 und Kaliumsilikat, häufig auch K_2S und daraus entstandenes $K_2S_2O_3$, ferner Na-Salze, Spuren von Kaliumpermanganat, das der Asche bläuliche Farbe gibt, Kaliumphosphat (v. Kobell, Kastn. 8. 222; Hermann, J. pr. 22. 24). Die amerikanische Pottasche (Steinasche) wird unter Anwendung von Aetzkalk bereitet und hält deswegen viel KOH. Zur Reinigung der gebrannten Pottasche schmilzt man sie zunächst mit Sägespähnen, wodurch KOH und K_2S in Karbonat übergeführt werden (Lunge, D. 182. 193; W. J. 1866. 215). Nach dem Lösen in kochendem H_2O, Filtr. und Erkaltenlassen kryst. alles K_2SO_4 aus (das in K_2CO_3-Lsg. sehr wlösl.), bei weiterem Eindampfen reines K_2CO_3; in der Mutterlauge bleiben namentlich KCl und Kaliumsilikat (Mayer, P. A. 46. 651). Durch Erhitzen in eisernen (oder silbernen) Kesseln werden die Krystalle entwässert und es bleibt gereinigte Pottasche, Kali carbonium depuratum. Um SiO_2 vollständig zu entfernen, ist ein Zusatz von festem Ammoniumkarbonat zur Lsg. empfehlenswerth (Wurte, Ch. G. 1852. 203; J. 1852. 357). Ueber andere Reinigungsmethoden siehe Rieckher (N. J. Ph. 18. 67; J. 1863. 282), Artus (J. pr. 15. 124). Am besten wandelt man K_2CO_3 durch Einleiten von CO_2 in die Lsg. in $KHCO_3$ um. Dabei wird zuerst SiO_2 gefällt, KCl und die Na-Salze bleiben in der Mutterlauge von $KHCO_3$ oder werden durch Auswaschen entfernt. Beim Erhitzen von $KHCO_3$ bleibt K_2CO_3 im reinsten Zustande zurück.

Als Nebenprodukt wird K_2CO_3 bei der Darstellung von Weinsäure gewonnen, wenn man Weinstein mit Kreide und H_2O unter Druck zersetzt. Es entstehen neutrales Calcium- und Kaliumtartrat, sowie CO_2, die überschüssiges $CaCO_3$ in Lsg. hält. Letzteres wirkt dann mit CO_2 zugleich auf das Kaliumtartrat ein: $C_4H_4K_2O_6 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = C_4H_4CaO_2 + 2KHCO_3$. Die Lsg. von $KHCO_3$ gibt beim Eindampfen und Erhitzen K_2CO_3 (Dietrich, B. 11. 2036).

Die K-Salze der Zuckerrübe reichern sich bei der Zuckerfabrikation in der Melassenschlempe an. Aus diesem Material werden gegenwärtig (namentlich in Nord-Frankreich) bedeutende Mengen Pottasche dargestellt. Die mit HCl oder H_2SO_4 angesäuerte Melasse wird zur Trockne verdampft; es bleibt die sehr lockere und poröse Schlempekohle zurück, welche alle Mineralsalze der Melasse enthält. Durch einfaches Auslaugen soll aus ihr bereits eine sehr reine Pottasche erhalten werden können. Gewöhnlich wird die Schlempekohle calcinirt; das Produkt, die weissgebrannte Schlempekohle, enthält ausser K_2CO_3 viel $CaCO_3$ (10 bis 25%), Na_2CO_3, K_2SO_4, KCl, zuweilen bedeutende Mengen KCN: Durch mehrfaches Auslaugen werden nach einander K_2SO_4, ein Gemenge von K_2CO_3 und Na_2SO_4, KCl, Na_2CO_3, ein Doppelsalz $K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 12H_2O$ abgeschieden. Die Mutterlauge hinterlässt nach mehrfachem Eindampfen und Calciniren raffinirte Pottasche mit 91% K_2CO_3. Das eben genannte Doppelsalz von K_2CO_3 und Na_2CO_3 wird durch geringe Menge siedendes H_2O zerlegt und die Lsg. liefert eine sehr reiche Pottasche (Wagner, Chem. Techn. 1886; Graham-Otto III. 1884. 210; Ducastel, D. 141. 240; W. J. 1856. 84; Sauerwein, D. 170. 315; W. J. 1863. 280; Pfeiffer, A. Ph. [2] 150. 97; Ch. C. 1872. 491; Crespel und Bocquet, Monit. scient. 1870. 24; J. 1870. 211;

B. 6. 156). Nach Péligot (C. r. 80. 219) enthält aus Rübenmelasse dargestelltes K_2CO_3 oft beträchtliche Mengen Kaliumphosphat (2 bis 4%), wodurch es für gewisse technische Zwecke, z. B. Herstellung von Krystallglas, ungeeignet wird. Ueber Pottaschebereitung aus Weinschlempe siehe Billet (Gén. indust. 2. 222; J. 1859. 176).

Seit einigen Jahrzehnten stellt man auch aus dem an K-Salzen reichen Wollschweiss K_2CO_3 dar (Maumené und Rogelet, Bl. [2] 4. 472; W. J. 1865. 295). Die durch Auslaugen der Wollfliesse erhaltene braune Flüss. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen und in eisernen Retorten verkohlt (hierbei entwickeln sich flüchtige ammoniakalische Produkte und gasförmige Kohlenwasserstoffe, welch' letztere als Leuchtmaterial Verwendung finden können). Die Kohle wird verascht und wie bei dem vorherigen Verfahren verarbeitet. Die so gewonnene Pottasche enthält ca. 72% K_2CO_3 (Maumené und Rogelet, Rép. chim. appl. 2. 133; W. J. 1860. 199; A. W. Hofmann, Reports by the Juries, Lond. 1863. 41; W. J. 1863. 275; Chandelon, Monit. scient. 1864. 267; W. J. 1864. 200; Anderson, W. J. 1865. 292).

In neuerer Zeit werden die Stassfurter Kalisalze (KCl und K_2SO_4) auf Pottasche verarbeitet. Hierbei kommen meistentheils das bei Na_2CO_3 zu beschreibende Leblanc'sche und die anderen daselbst angegebenen Verfahren zur Anwendung. KCN und KCNS bilden sich in der nach Leblanc bereiteten Pottascheschmelze in bedeutenderer Menge als in der Sodaschmelze; die Mittel zur Zerstörung dieser Verbindungen siehe bei Na_2CO_3. Eine Beimischung von $MgSO_4$ in K_2SO_4 (oder Zusatz von MgO zur Schmelze) wirkt vortheilhaft; das rohe Kaliumkarbonat ist dann porös und leicht auszulaugen, was sonst nur schwierig gelingt (Balard, Bl. soc. d'encour. 1865. 570; Lunge, D. 182. 388; W. J. 1866. 216; Precht, B. 20. 79c).

Von den für die Darstellung von K_2CO_3 allein anwendbaren Methoden ist die wichtigste die von Engel (C. r. 93. 725; Ch. C. 1881. 392; Ch. C. 1883. 13; Org. Chem. Ind. 12. 100; Ch. C. 1889. 1, 486): KCl, K_2SO_4 oder Carnallit wird in H_2O gelöst, mit MgO oder $MgCO_3$ versetzt und unter beständigem Schütteln CO_2 eingeleitet. Es entsteht durch Wechselzersetzung ein unlösl. Doppelsalz nach: $3Mg(CO_3)_2 + 2KCl + CO_2 + H_2O = 2(MgCO_3, KHCO_3) + MgCl_2$. Beim Erhitzen für sich oder mit H_2O zerfällt dieses Doppelsalz in K_2CO_3 und in $MgCO_3$ nach: $2(MgCO_3, KHCO_3) = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Aus dem als Nebenprodukt entstandenen $MgCl_2$ wird durch Glühen mit Wasserdampf MgO regenerirt. Wittgen und Cuno (B. 15. 2277) ersetzen MgO oder $MgCO_3$ durch ZnO resp. $ZnCO_3$; es entsteht ebenfalls ein unlösl. Doppelsalz von $ZnCO_3$ und $KHCO_3$, das in gleicher Weise wie jenes zerlegt wird. Die Mutterlauge von K_2CO_3 scheidet das Doppelchlorid $ZnCl_2, 2KCl$ ab, das durch viel H_2O in $ZnCl_2$ und KCl zerfällt; ersteres wird leicht wieder in ZnO übergeführt. Frerichs (Ch. C. 1891. 1, 391) setzt K_2SO_4 mit Calciumacetat um, filtr., dampft die Lsg. von Kaliumacetat ein und unterwirft den Rückstand der trockenen Dest. Ausser K_2CO_3 entsteht als Nebenprodukt Aceton.

Da Kalilauge leicht CO_2 unter Bildung von K_2CO_3 aufnimmt, so sind die bei KOH angegebenen technischen Darstellungsmethoden zugleich im wesentlichen Darstellungsmethoden für K_2CO_3.

Na_2CO_3 setzt sich mit K_2SO_4 bei niederer T. (unterhalb —2°)

um (bei höherer T. findet die umgekehrte Reaktion statt). Die stark abgekühlte Lsg. beider Salze scheidet Na_2SO_4 ab, während K_2CO_3 in Lsg. bleibt. Um das Niederfallen von Na_2CO_3 (das bei niederer T. schwer lösl. ist) zu verhindern, leitet man CO_2 in die Lsg. zur Bildung von $NaHCO_3$ (das bei niederer T. löslicher als Na_2CO_3), oder verwendet von Anfang an $NaHCO_3$. Ueber 70% des $NaHCO_3$ setzen sich mit K_2SO_4 um. Aus $KHCO_3$ wird nach bekannter Weise K_2CO_3 erhalten (Dupré, Patentbl. **10.** 263; B. **22.** 305c; Ch. C. **1889.** 1, 832).

Das Solvay-Verfahren hat sich wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse von $KHCO_3$ und NH_4Cl zur Darstellung von K_2CO_3 nicht als geeignet erwiesen. Dagegen gibt KCl bei Digestion mit einer Lsg. von Trimethylaminhydrokarbonat $N(CH_3)_3H, HCO_3$, oder die Mischung von KCl und Trimethylamin beim Einleiten von CO_2 eine Fällung von $KHCO_3$, während HCl-Trimethylamin gelöst bleibt, aus dem leicht Trimethylamin regenerirt werden kann (mit Kalkmilch). Es soll ein sehr reiches Produkt erhalten werden (mit 97 bis 99% K_2CO_3) (D. **234.** 304; B. **12.** 1220). Vergl. Grüneberg, Fortschritte der Pottascheindustrie (D. Ind.-Ztg. **1875.** 465).

Die Darstellung von K_2CO_3 aus den Kaliumsilikaten in den häufigeren Mineralien (Feldspath) ist vorläufig noch ohne Bedeutung. Vorschläge machten E. Meyer (D. **143.** 274; J. **1857.** 623); Ward (D. **150.** 317; W. J. **1858.** 150) u. A. Das Wesentliche bei diesem Verfahren ist: Glühen des fein geschlämmten Feldspaths mit Kalk, Extraktion des Alkalis durch mehrstündiges Auskochen mit H_2O (unter 7 bis 8 Atmosphären Druck) und Einleiten von CO_2 in die geklärte Flüss.; es scheidet sich beim Eindampfen bis zu einer bestimmten Konzentration in der Kälte zuerst Na_2CO_3, aus der Mutterlauge K_2CO_3 aus (siehe auch Hack, W. J. **1859.** 176). Ward (l. c.) schliesst den gepulverten Feldspath durch Glühen mit Kalk und Flussspath auf (bis das Gemenge zusammenfrittet), laugt mit heissem H_2O aus, leitet CO_2 ein (wodurch SiO_2 ausfällt) und verdampft zur Kryst. (siehe auch A. W. Hofmann, Monit. scient. **1864.** 102; W. J. **1864.** 198; Dullo, Deutsche Industrieztg. **1865.** 65; W. J. **1865.** 291). Ueber Darstellung mittelst Elektrolyse siehe Na_2CO_3.

Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, kann man nach Mayer, auch Gmelin und Mohr das Salz aus einer sehr konz., von K_2SO_4 befreiten Lauge in H_2O-haltigen Kryst. anschiessen lassen; KCl und Kaliumsilikat bleiben in der Mutterlauge gelöst. Empfehlenswerther ist jedenfalls die oben angegebene Methode der Reinigung durch Ueberführung in das Bikarbonat.

Eigenschaften: Das nach den genannten Darstellungsweisen gewonnene K_2CO_3 ist nach sorgfältigem Trocknen wasserfrei; eine weisse, feste Masse vom SG. 2,264 (Karsten), 2,267 (Filhol), 2,29 (Mittel) (Clarke, Const. of nat.; Schröder, B. **1878.** 2017); 2,3 bei 0°, 2,2 beim S. (Quincke, P. A. **135.** 642; J. **1868.** 20), 2,0 (Braun). Geschmack alkalisch, aber wenig ätzend; Reaktion stark alkalisch. S. 1200° (Quincke), 1150° (Braun, P. A. **154.** 190), ca. 838° oder 834° (Carnelley, Soc. **29.** 489; **33.** 273), 1045° (V. Meyer und Riddle, B. **26.** 2443), Erstarrungspunkt 832°. Bei Gelbglut entweicht etwas CO_2 (Scheerer, A. **116.** 149; J. **1860.** 116). Verdampft

in der Weissglühhitze; die Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme ist, die von NaCl = 1 gesetzt, = 0,31 (Bunsen, A. **138.** 263; J. **1866.** 770). Zerfliesst sehr leicht zu einer öligen Flüss., Weinsteinöl, Oleum tartari per deliquium (Brandes, Schw. **51.** 423). Beim Lösen in H_2O wird Wärme entwickelt, auch beim Verdünnen einer bei 24° ges. Lsg. (de Coppet, Favre). Löslichkeit in H_2O nach Mulder (Scheik Verh. **1864.** 96) bei

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
89,4	109	112	114	117	121	127	133	140	147

100	110	120	130	135°
156	167	181	196	205,1

Siehe auch Poggiale, A. ch. [3] 8. 468.

Die Löslichkeitskurve ist bei etwa 14° gegen die Richtung der Abscissenachse (t-Achse) konkav, von da ab konvex gekrümmt. SG. der Lsgn. bei 15° nach Gerlach (Fr. 8. 279):

Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.
1	1,00914	14	1,13199	27	1,26787	40	1,41870
2	1,01829	15	1,14179	28	1,27893	41	1,43104
3	1,02743	16	1,15200	29	1,28999	42	1,44338
4	1,03658	17	1,16222	30	1,30105	43	1,44573
5	1,04572	18	1,17243	31	1,31261	44	1,46807
6	1,05513	19	1,18265	32	1,32417	45	1,48041
7	1,06454	20	1,19286	33	1,33573	46	1,49314
8	1,07396	21	1,20344	34	1,34729	47	1,50588
9	1,08337	22	1,21402	35	1,35885	48	1,51861
10	1,09278	23	1,22459	36	1,37082	49	1,53135
11	1,10258	24	1,23517	37	1,38279	50	1,54408
12	1,11238	25	1,24575	38	1,39476	51	1,55728
13	1.12219	26	1,25681	39	1,40673	52	1,57048

Vergl. auch Tunnermann, N. Tr. **18.** 2, 20; Gmelin-Kraut, 5. Aufl. **2.** 20). Ueber Ausdehnungskoëffizienten der Lsg. zwischen 10 und 50° siehe Gerlach (J. **1859.** 47). Sied. der ges. Lsg. 135° (Legrand, Kremers). In absolutem Alk. unlösl. Ueber Löslichkeit in verd. Alk. und NH_3-Flüss. siehe Gmelin-Kraut (6. Aufl. I. 2. 507; IV. 603). Gasförmiges NH_3 bringt in K_2CO_3-Lsg. eine ähnliche Erscheinung hervor, wie sie André (B. **18.** 98c) für $ZnSO_4$ beobachtete (Giraud, Bl. **43.** 552; B. **18.** 427c). In Glycerin lösl. (A. Vogel, N. Rep. Pharm. **16.** 557; J. **1867.** 191).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g K_2CO_3 in 100 g H_2O 0,317° (Rüdorff, P. A. **114.** 63; J. **1861.** 56), nach Raoult 0,303, also Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 41,8 (C. r. **98.** 510). Siehe auch Desprez (P. A. **41.** 492); Berzelius (J. **18.** 43). Die Konzentration ist auf die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung von bedeutendem Einfluss, eine nach den Werthen der Gefrierpunktserniedrigung für steigende Konzentration gezeichnete Kurve lässt einen unstetigen Verlauf mit Maxima und Minima erkennen, welche nach de Coppet (A. ch. [4] **24.** 527) auf die Existenz eines Hydrats in der Lsg. deuten. So ist die Gefrierpunktserniedrigung für eine Lsg. mit 20 g K_2CO_3 auf 100 g H_2O,

welchem das Molekularverhältniss $K_2CO_3 + 6H_2O$ entpricht, 0,161°; für eine Lsg. mit 60 g K_2CO_3 auf 100 g H_2O dagegen 0,527°.

Aus der Lsg. in H_2O kryst. mehrere Hydrate:

$2K_2CO_3 + 3H_2O$, aus der konz. Lsg. bei längerem Stehen (namentlich bei Gegenwart von KOH) in glänzenden, grossen Krystallen des monoklinen Systems (Städeler, A. 133. 371; J. 1865. 164; Rammelsberg, Neueste Forschg. 1857. 74; Marignac, A. Min. [5] 12. 54; Kenngott, A. 133. 372). An der Luft zerfliesslich (Pohl), nach Städeler nur in sehr feuchter. In H_2O unter Erwärmung gelöst (Pohl, A. W. 41. 630; J. 1860. 115). Bei 100° verliert es H_2O und hinterlässt das zweite Hydrat:

$K_2CO_3 + H_2O$ als verwitterte Masse, die bei 130 bis 135° allmählich alles H_2O verliert (Pohl, l. c). In Alk. unlösl.

$K_2CO_3 + 2H_2O$ wird aus einer bei 120° siedenden Lsg. in tafelförmigen Kryst. erhalten, deren SG. 2,043 (Gerlach, Chem. Ind. 9. 241; Ch. C. 1886. 786). Vergl. auch Mulder (l. c.).

$K_2CO_3 + 3H_2O$ kryst. aus der konz. Lsg. bei einer T. unter 10°. Rhombisch (Mord, Bull. soc. franç. de Minér. 15. 7; Ch. C. 1892. [1] 374).

$K_2CO_3 + 4H_2O$ stellte Gerlach in Kryst. dar, deren SG. 1,997. Ueber die Existenz von Hydraten in der Lsg. siehe oben (de Coppet, A. ch. [4] 24. 527).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,297$, Mol.-Refraktion $(\mu . M) = 40,8$ (Doumer, C. r. 110. 41). Elektrische Leitungsfähigkeit bei $1150° = 2150 . 10^{-8}$ (Braun, P. A. 154. 161; B. 7. 958).

Spez. Wärme zwischen 17 und 47° 0,206 (Kopp, Suppl. III. 1. 289), zwischen 23 und 99° 0,21623 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243). Spez. Wärme von Lsgn. mit 2 Aeq. K_2CO_3 auf:

	10 Aeq.	15 Aeq.	25 Aeq. H_2O	
	0,6248	0,6831	0,7596	zwischen 21 und 52°
Mol.-Wärme	199	279	447	
	50 Aeq.	100 Aeq.	200 Aeq. H_2O	
	0,8509	0,9157	0,9543	
Mol.-Wärme	884	1775	3567	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 291).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +281090 cal.; aus K_2, O_2, CO +252090 cal., aus K_2, O, CO_2 +184130 cal.; Neutralisationswärme von CO_2 (gelöst) und KOH (gelöst) +20200 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 30, 111, 127), Lösungswärme des H_2O-freien K_2CO_3 +6490 cal. (J. Thomsen, Therm. Unters. III. 129), +6540 (Berthelot l. c.). Lösungswärme eines Entwässerungsprodukts von $K_2CO_3 + H_2O$, von der Zusammensetzung: $K_2CO_3 + 0,5H_2O$ = +4280 cal., des Hydrats $K_2CO_3 + 1,5H_2O$ = —380 cal. (J. Thomsen, Therm. Unters. III. 129), nach Berthelot (A. ch. [5] 4. 30) bei 17,6° —122 cal., bei 25° = 0, bei höherer T. wird Wärme frei (z. B. bei 32° 120 cal.). Bei der Aufnahme von 1,5 Mol. H_2O unter Bildung des betreffenden Hydrats werden 6870 cal. entwickelt. Die Wärmetönung bei der Verdünnung der konz. Lsg. ist negativ und sehr schwach (variirt zwischen

—100 cal. und —700 cal.). Die Verschiedenheit der Wärmetönung beim Lösen von K_2CO_3 und beim Verdünnen der Lsg. weist auf die Existenz eines Hydrates in der konz. Lsg. hin, dessen Bildungswärme bei Entstehung aus dem H_2O-freien Salz positiv, dessen Lösungswärme dagegen negativ ist. Die oben angegebenen Werthe für die Lösungswärme der Hydrate und die Bildungswärme derselben aus dem H_2O-freien Salz entsprechen dieser Annahme.

K_2CO_3 wird bei Glühhitze ziemlich leicht zerlegt. Wasserdampf führt es in KOH und CO_2 über (Gay-Lussac und Thénard); beim Ueberleiten von H findet in der Glühhitze die gleiche Zersetzung statt (Dittmar, Soc. Chem. Ind. VII. 730; B. **22.** 361c; Ch. C. **1889.** 1, 119). Dagegen wird es durch CO nicht verändert (Stammer). C reduzirt es, wie bekannt, in der Weissglühhitze zu K-Metall, mit Si entstehen C, CO und Kaliumsilikat. Ueber andere Zersetzungen siehe Dragendorff (Ch. C. **1861.** 865; J. **1861.** 110; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. I. 2. 521, 380; II. 1. 22).

Anwendung. Pottasche wird in der Technik hauptsächlich zur Fabrikation von Glas (Kaliglas), von Schmierseife, Blutlaugensalz, chromsaurem Kali etc. benutzt.

Kaliumbikarbonat.

$KHCO_3$; MG. 98,88; 100 Thle. enthalten 39,08 K, 1,00 H, 11,88 C, 47,94 O.

Ueber ein natürliches Vorkommen siehe Pisani (C. r. **60.** 918; J. **1865.** 904). Bildet sich durch Einwirkung von CO_2 auf K_2CO_3. Die Absorption von CO_2 findet in Lsg. unter Wärmeentwickelung, bei Anwesenheit stark absorbirender Mittel (Kohle) auch durch festes K_2CO_3 statt, nach Wöhler (A. **24.** 49) eignet sich Weinsteinkohle zur Darstellung sehr gut; siehe Graham-Otto (III. **1884.** 202). Auf einfachere Weise erhält man das Salz, wenn man 2 Gewichtstheile K_2CO_3 in wenig H_2O löst, 1 Gewichtstheil Ammoniumkarbonat (käufliches) zugibt und gelinde erw.; es entweicht dann NH_3 und nach dem Filtriren und Erkalten kryst. $KHCO_3$ aus (Cartheuser, Duflos, Br. Arch. **29.** 50; Liebig). Nach dieser Methode kann man das Salz auch aus KCl erhalten (Einwirkung von Ammoniumkarbonat auf KCl unter geringem Druck, 0,5 Atmosphäre); man gewinnt aber nur 22% des angewandten KCl als $KHCO_3$ (Bauer, B. **7.** 273). Da $KHCO_3$, wenn es nicht absolut trocken ist, an der Luft CO_2 verliert (einfache Dissociation) und sich in K_2CO_3 zurückverwandelt, so müssen die Kryst. in einer CO_2-Atmosphäre getrocknet (resp. auch aufbewahrt) werden (Dibbits, J. pr. **118.** 417). Gewöhnlich (auch in der Technik) wird es durch Einleiten von CO_2 in die konz. Lsg. von K_2CO_3 dargestellt; es kryst. dann das schwerlösliche $KHCO_3$ aus; unter den oben genannten Bedingungen kann auch festes K_2CO_3 verwendet werden. Ueber die Apparate für die Darstellung im Kleinen siehe Weitzel (A. **4.** 80), Mohr (A. **29.** 268), Duflos (N. Br. Arch. **23.** 305). Ein sehr reines $KHCO_3$ wird nach Pesci (G. **5.** 422; B. **9.** 83) erhalten, indem man

aus Alk. kryst. KOH in 80-gradigem Alk. löst und CO_2 einleitet; $KHCO_3$ fällt aus und ist nach dem Waschen mit Alk. vollkommen rein. Wenn man die Lsg. von K_2CO_3 (konz. anzuwenden) zur Hälfte mit Essigsäure neutralisirt, entsteht das Salz ebenfalls (Sehlmeyer, Kastn. 2. 495; Fölix, Br. Arch. **38**. 154).

Eigenschaften: Grosse wasserhelle Kryst. des monoklinen Systems. SG. 2,158 (Schiff). Geschmack salzig, nur schwach alkalisch, ebenso die Reaktion. Nur in völlig trockenem Zustande luftbeständig, unter einer lufthaltigen Glocke neben KOH verliert es 0,47% CO_2 (H. Rose). An der Atmosphäre ist die CO_2-Abgabe gering, im Strome von H, N oder Luft aber entweichen mit der T.-Zunahme wachsende Mengen CO_2 und K_2CO_3 bleibt zurück (Gernez, C. r. **64**. 606; J. **1867**. 86), bei 190° verlieren die Kryst. die Hälfte der Säure (siehe auch Gautier, C. r. **83**. 277). Gibt man zu dem Salz Zucker, Gummi, Albuminlsg., so zersetzt es sich, bei gewöhnlicher T. getrocknet, auch bei 100° noch nicht (Urbain, B. **9**. 1450). Viel leichter findet die Dissociation in wässeriger Lsg. statt, namentlich im Vakuum (neben H_2SO_4 und KOH), auch beim Kochen (nach Berthollet und Berzelius, 3. Aufl. **4**. 104) bleibt das zweidrittelgesättigte, anderthalbfach-kohlensaure Kali in zerfliesslichen Kryst. als Rückstand; von Gmelin und Kraut konnte es auf diese Weise niemals erhalten werden (vgl. Lescoeur, A. ch. [6] **25**. 423; Ch. C. **1893**. [1] 455). Unter Druck ist wie beim festen Salz die Dissociation herabgesetzt (H. Rose, P. A. **34**. 149).

Löslichkeit nach Poggiale (A. ch. [3] **8**. 468) bei:

0	10	20	30	40	50	60	70°
19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24

nach Dibbits (J. pr. **118**. 417) unter Berücksichtigung des CO_2-Verlustes durch Dissociation bei:

0	5,5	11,0	16,3	21,5	27,4	32,2°
22,45	25,27	28,22	31,14	34,10	37,48	40,35

37,5	41,8	46,3	51,4	54,9	59,0°
43,64	46,43	49,57	53,25	55,94	59,10

Einzelne Bestimmungen: bei 10 bis 11,2° 26,1; SG. der Lsg. 1,1536 (Anton, D. **161**. 216; Ch. C. **1861**. 630), bei 15° 28,6 (Redwood, Graham-Otto III. **1884**. 203). In Alk. sehr wlösl. (1 Thl. $KHCO_3$ in 1200 Thln.).

Kaliumsesquikarbonat $2K_2CO_3 + H_2CO_3$. H. Rose gibt an, dieses Salz aus einer Lsg. von $KHCO_3$ im Vakuum neben H_2SO_4 in zerfliesslichen Kryst. erhalten zu haben (vergl. die Bemerkung bei $KHCO_3$). Rammelsberg (B. **16**. 273) beobachtete einmal ein Salz $K_4C_3O_8 + 4H_2O = 2K_2CO_3 + H_2CO_3 + 3H_2O$, in monoklinen Prismen krystallisirend, die an der Luft weder feucht werden noch verwittern. Flückiger (B. **16**. 1143) beschreibt ein Salz $K_4C_3O_8 + 6H_2O = K_2CO_3 + (KHCO_3)_2 + 5H_2O$, das in 3 Thln. H_2O von 15° lösl. ist und in der Kälte keinen Niederschlag mit $MgSO_4$ gibt.

Kaliumsulfokarbonat K_2CS_3. Bildet sich durch direkte Vereinigung von K_2S mit CS_2 oder (zugleich mit K_2CO_3) durch Einwirkung von

CS_2 auf Kalilauge. Zur Darstellung (im Laboratorium) fügt man zu einer Lsg. von K_2S in wenig Alk. so lange CS_2, als es sich löst, trennt die untere syrupartige Schicht von den beiden oberen, welche CS_2 und Kaliumpolysufide, sowie CS_2 allein enthalten, und dampft sie bei 30° ein. Man kann auch K_2S bei 30° mit überschüssigem CS_2 bis zur Sättigung digeriren und die Lsg. bei 30° eindampfen. In der Technik ist das Verfahren von Dumas üblich: Eine wässerige Lsg. von K_2S wird mit CS_2 auf 50° erw.; die Vereinigung geht dann allmählich, aber vollständig vor sich (siehe auch Vincent, A. ch. [5] **12.** 141). Enthielt das Kaliumsulfid Polysulfide (was bei dem technisch dargestellten immer der Fall), so ist die Lsg. von K_2CS_3 braun gefärbt. Der Werth einer solchen Lsg. wird bestimmt, indem man K_2CS_3 durch alkoholisches KOH in xanthogensaures Kali überführt und dieses mit J-Lsg. titrirt (Vincent l. c.); eine andere Auswerthungsmethode beruht auf der leichten Zersetzlichkeit von $ZnCS_3$ in CS_2 und ZnS, welch letzteres gewogen wird (Finot und Bertrand, A. ch. [5] **9.** 142).

Eigenschaften: Gelbe, sehr zerfliessliche Masse, von pfefferartigem und hepatischem Geschmack, verliert zwischen 60 und 80° Krystallwasser und geht in rothbraunes, trockenes K_2CS_3 über, das durch Erhitzen bei Luftabschluss zu einem schwarzbraunen Gemenge von CS_2 und C wird. In H_2O sehr llösl. SG. der Lsg. beim Prozentgehalt

1,1	5,2	10,7	16,1	22,0	28,5	35	42	48,9	56,4	63,7°
1,007	1,036	1,075	1,116	1,161	1,209	1,262	1,320	1,383	1,453	1,530

(Delachanal, A. ch. [5] **12.** 141). In Alk. sehr wenig mit braungelber Farbe lösl. (Berzelius, P. A. **6.** 450). Säuren, auch CO_2 machen die Säure H_2CS_3 (Zeise's Oel) frei, die sich sehr schnell in CS_2 und H_2S zerlegt. Letzteres bildet mit dem Kaliumsulfokarbonat KSH und CS_2, welche sich unter Entwickelung von H_2S wieder vereinigen. Ebenso verhält sich H_2O, die Einwirkung geht indessen langsamer vor sich und wird durch Alkalien aufgehoben. NH_4Cl scheidet 20% des CS_2 ab (Rommier, C. r. **80.** 1386; Ch. C. **1875.** 514). An der Luft oxydirt es sich; K_2O, K_2S_2 und CS_2 werden gebildet (Dumas, A. ch. [5] **7.** 61).

Bei der Einwirkung von CS_2 auf Kaliumpolysulfide entstehen unter bedeutender Wärmeentwickelung klare Flüss. und zwar bei Anwendung von K_2S_3 und K_2S_4 unter Abscheidung von 1 resp. 2 Aequivalenten S. Die Produkte besitzen demnach wahrscheinlich alle die gleiche Zusammensetzung CS_2, K_2S_2. Die Flüssigkeiten sind in H_2O und Alk. lösl., durch letztere Eigenschaft von gewöhnlichem Sulfokarbonat unterschieden. CS_2 nimmt aus der Lsg. keinen S auf (Gélis, C. r. **81.** 282; Ch. C. **1875.** 595).

Kaliumcyanid.

Cyankalium.

KCN; MG. 65,01; 100 Thle. enthalten 60,04 K, 39,96 CN.

Bildung. Es entsteht beim heftigen Glühen eines Gemenges von K_2CO_3 (oder KOH) und Kohle, während N darüber geleitet wird,

allgemeiner beim Schmelzen N- und C-haltiger Substanz (Kohle aus Horn, Blut, Leder etc., reiner Kohle und NH_3) mit K_2CO_3. Ferner ist es häufiges Produkt der Reaktion zwischen organischen Verbindungen; bemerkenswerth (weil als technische Darstellungsweise vorgeschlagen) ist hier nur die Reduktion von Rhodanammonium ($CNSNH_4$) durch gewisse Metalle (Pb, Zn) in Gegenwart von KOH (Playfair, Ch. C. **1891.** [1] 399). Nach Berthelot (A. ch. [5] **9.** 154) entsteht Kaliumcyanid auch bei der Oxydation von Kohle durch Salpeter: $4C + KNO_3 = 3CO + KCN$.

Darstellung. Aus rohem Material (Kohle von organischen Stoffen) erzeugtes KCN lässt sich durch einfaches Auslaugen mit H_2O nur schwierig abscheiden, besonders wegen seiner grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit in H_2O. Daher stellt man aus jenem Material das leicht rein zu erhaltende gelbe Blutlaugensalz, Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$ dar (siehe dieses), aus welchem nach verschiedenen Methoden KCN in für die gewöhnlichen Anwendungen ausreichender Reinheit erhalten werden kann. Entwässertes Ferrocyankalium wird (am besten in einer eisernen Flasche) bei Rothglühhitze geschmolzen; es zersetzt sich in KCN, FeC_2 und N: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Die Zersetzung ist beendet, sobald eine Probe beim Erkalten nicht zu einer braunen, sondern weissen Masse erstarrt. Einen Theil des gebildeten KCN kann man von dem im Bodensatz befindlichen Kohleneisen abgiessen, den übrigen mit kochendem Alk. von 60% ausziehen. H_2O statt des Alk. anzuwenden, ist nur dann ohne grossen Nachtheil, wenn schnell und bei niederer T. operirt wird, denn die Lsg. von KCN in H_2O löst Fe auf und regenerirt Ferrocyankalium. Der Auszug mit H_2O ist entweder über H_2SO_4 im Vakuum einzudampfen oder das Salz mit Alk. zu fällen (Clark, Lond. med. Gaz., May 1831; Braconnet, J. Ph. Dez. 1831; Chevallier, Journ. d. Chim. médic. Déc. 1830; Geiger, A. 1; Graham-Otto III. **1884.** 220). Bei diesem Verfahren geht CN durch den Zerfall in C und N verloren, was vermieden wird, wenn man nach Liebig und Rodgers dem Ferrocyankalium K_2CO_3 zufügt. Dieses setzt sich mit $Fe(CN)_2$ in 2KCN und $FeCO_3$ um, durch Zerfall des letzteren entsteht FeO, das bei hoher T. O an KCN unter Bildung von Kaliumcyanat CONK abgibt. Endreaktion: $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + Fe + CO_2$. Die Beimengung von Kaliumcyanat wirkt für die meisten Anwendungen nicht nachtheilig. Man erh. nur bis zur schwachen Rothglut und verfährt sonst ebenso wie bei der vorigen Methode (A. **41.** 286; Clemm, ebend., **61.** 250). Wöhler schlägt vor, ein Gemenge von 8 Thln. entwässertem $K_4Fe(CN)_6$, 3 Thln. K_2CO_3 und 1 Thl. C zusammenzuschmelzen, das erhaltene KCN ist dann Cyanat-frei, aber durch C verunreinigt; durch Ausziehen mit 60% Alk lässt es sich rein gewinnen (Graham-Otto, S. 221).

In letzter Zeit ist man bestrebt gewesen, KCN aus reinerem Material auf direktem Wege darzustellen. Vorschläge in dieser Richtung sind gemacht von Ortlieb und Müller (Wagner, Handb. d. chem. Technol. **1886.** 128) und Willm (Ch. C. **1884.** 748): Trimethylamin C_3H_9N (aus Melassenschlempe) wird durch Glühen in NH_4CN, HCN und Kohlenwasserstoffe zerlegt, aus den beiden ersteren HCN durch H_2SO_4 frei gemacht und in Kalilauge geleitet. Siepermann (Ch. C. **1887.** 291) empfiehlt, NH_3 über eine glühende Mischung von K_2CO_3 und Kohle-

pulver zu leiten; nach Bulby (Soc. chem. Ind. **11.** 744) lassen sich an Stelle von NH_3 auch die N-haltigen Destillationsprodukte von Kerosinschieferöl, Torftheer oder Knochenöl verwenden. Barr und Macfarlane (Soc. chem. Ind. **12.** 602) leiten CO und NH_3 über ein Gemenge aus KOH und Kohle. Nach Alder (B. **14.** 1126; Ch. C. **1881.** 479) wird K_2CO_3 oder KOH mit Kohle und feinvertheiltem Fe in einer N-Atmosphäre geglüht. Auch ein Gemenge von K_2SO_4 und $CaCO_3$ oder Fe, Cu, Zn zur Entziehung von S kann man verwenden. Lambilly (Ch. C. **1892.** [2] 1015) lässt N und möglichst H-armes Leuchtgas auf weissglühendes wasserfreies KOH einwirken. Zur Darstellung von N aus der Luft wird diese durch alkalische Sulfide (besonders BaS) oder über glühendes Cu geleitet und dadurch von O befreit. Die mittelst $Ca(OH)_2$ von CO_2 und SO_2 gereinigte Feuerluft aus der Esse verrichtet denselben Dienst. — Das gewonnene unreine KCN lässt sich durch Sublimation reinigen.

Zur Darstellung von reinem KCN lässt Wiggers (A. **29.** 65) reine HCN (aus Ferrocyankalium und verd. H_2SO_4) von alkoholischer Kalilsg. (1 Thl. KOH in 3 bis 4 Thln. mindestens 90%igem Alk.) aufnehmen. KCN scheidet sich als Brei ab, der mit Alk. gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und schnell getrocknet werden muss. — Ein Cyanat-freies, aber NaCN-haltiges Präparat stellt Erlenmeyer (B. **7.** 1840) dar durch Zusammenschmelzen von entwässertem $K_4Fe(CN)_6$ mit 2 At. Na: $K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$.

Als Verunreinigungen des KCN kommen gewöhnlich vor: K_2CO_3, KNCO, K_2SO_4, $K_4Fe(CN)_6$, KSCN. K_2CO_3 ist in heissem Alk. unlösl. und braust mit Säuren auf. Gleiches Verhalten zeigt $KNCO_3$. KSCN ist durch die Rothfärbung der Lsg. durch Eisenoxydsalze charakterisirt, letztere zeigen auch die Gegenwart von $K_4Fe(CN)_6$ durch Bildung eines blauen Niederschlages an. Zum Nachweis von K_2SO_4 dienen Barytsalze. $K_4Fe(CN)_6$ und K_2SO_4 bleiben bei der Behandlung des Salzes mit Alk. zurück (siehe auch Graham-Otto III. **1884.** 223).

Eigenschaften. Durch Schmelzen von $K_4Fe(CN)_6$ erhaltenes KCN ist eine weisse, undurchsichtige, krystallinische Masse. Bei langsamem Erstarren erhält man würfelförmige Kryst., beim Verdunsten der konz. Lsg. über H_2SO_4 Octaëder. SG. 1,52 (Boedeker, Bezieh. zw. Dichte u. Zusammens., 1860; J. **1860.** 17). Schmeckt scharf alkalisch, zugleich bittermandelartig, und reagirt alkalisch. Höchst giftig. Starker Alk. löst es nur in sehr geringer Menge; 80 Thle. kochender Alk. von 95% lösen 1 Thl., in 60%igem Alk. ist KCN viel leichter lösl. Starker Alk. fällt es aus der konz. wässerigen Lsg. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KCN in 100 g H_2O 0,495°, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 32,2 (Raoult, C. r. **98.** 510). Wärmetönung bei der Bildung von KCN aus den Elementen (K, C, N) +32500 cal., aus K und CN +65350 cal. (J. Thomsen), +67600 cal. (Berthelot, C. r. **91.** 79; Ch. C. **1880.** 582). Neutralisationswärme von 2HCN (gelöst) + K_2O (gelöst) = +3000 cal. (Berthelot). Bei der Reaktion: $4C + KNO_3 = 3CO + KCN$ werden 35700 cal. frei (bei 0°) (Berthelot, A. ch. [5] **9.** 154). Lösungswärme —3010 cal. (J. Thomsen), —2860 cal. bei 20° (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 104).

KCN ist in trockenem Zustande sehr beständig, selbst in Glühhitze wird es bei Abwesenheit von Luft nicht zersetzt (Grundlage

der Darstellungsmethoden), an der Luft geht es bei höherer T. in Kaliumcyanat über. Bei gewöhnlicher T. wirkt trockene CO_2 nicht ein, darin erh. wird es erst schwarz, dann weiss, während CO entweicht; der Rückstand ist Kaliumcyanat (Eiloart, Ch. C. **1886**. 770). An feuchter Luft zerfliesst es, riecht nach HCN und wird durch CO_2 der Luft völlig in K_2CO_3 übergeführt: $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$. Die wässerige Lsg. riecht ebenfalls nach HCN, verändert sich bei Abschluss der Luft und bei gewöhnlicher T. nur sehr allmählich unter Braunfärbung, beim Erhitzen aber zersetzt sie sich in NH_3 und ameisensaures Kali: $KCN + 2H_2O = KHCO_2 + NH_3$. Bei Luftzutritt entsteht gleichzeitig HCN (durch Einwirkung von CO_2) und die Lsg. enthält dann noch K_2CO_3 (Kaliumcyanat enthaltendes KCN enthält nach dem Erhitzen K_2CO_3, Säuren entwickeln aus ihm CO_2). Beim Einleiten von CO_2-freier Luft oder H in die Lsg. wird HCN mit fortgeführt, die Zersetzung erreicht aber (in Folge der Bildung von KOH) bald eine Grenze (Nandin und Montholon, B. **9**. 1433). H_2S färbt die konz. Lsg. dunkel, bald aber scheiden sich gelbe Nadeln von Chrysean $C_4H_5N_3S_2$ ab (Wallach, B. **7**. 902). Bei Oxydation der Lsg. mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehen Harnstoff, CO_2, salpetrige und Salpetersäure, Oxalsäure, Ameisensäure und NH_3; in alkalischer Lsg. entsteht viel Nitrit neben wenig Harnstoff, in saurer viel Harnstoff; bei Oxydation in der Kälte vorwiegend Kaliumcyanat (Baudrimont, C. r. **89**. 1115; B. **13**. 927; Volhard, A. **259**. 377; B. **24**. 3c). Wird KCN der Elektrolyse unterworfen, so entstehen CO_2, NH_3 und KOH (Schlagdenhaufen, J. **1863**. 305). — Findet in der Technik vielfach (z. B. in der Galvanoplastik), zur Gewinnung von Gold, sowie im Laboratorium (in der Analyse) Verwendung.

Jodcyankalium KCN,JCN und $KCN,4JCN + 4H_2O$. Aus einer Lsg. von J in KCN-Lsg. kryst. farblose Nadeln von KCN,JCN; der Luft ausgesetzt, gibt die Verbindung JCN ab. Lösl. in H_2O, Alk. und Ae; die Lsg. in Ae. setzt Kryst. von $KCN,4JCN + 4H_2O$ ab (Langlois, A. ch. [3] **60**. 220; J. pr. **80**. 501).

Kaliumisocyanat, Gewöhnliches cyansaures Kali KNCO. Bildung und Darstellung: KCN reduzirt beim Erhitzen leicht Metalloxyde zu Metallen und geht dabei in KNCO über. 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz werden mit 3 Thln. getrockneter Pottasche zusammengeschmolzen (wodurch KCN entsteht); nachdem etwas abgekühlt, gibt man 15 Thle. Mennige zu und schmilzt abermals. Das flüssige Cyanat wird von dem Bodensatz vom Pb abgegossen (Clemm, A. **66**. 382; mit unwesentlichen Abänderungen auch Lea, J. **1861**. 789). Chichester (J. **1875**. 238) empfiehlt, statt der Mennige Kaliumbichromat (3 Thle. auf 4 Thle. trockenes Blutlaugensalz) anzuwenden. Das geschmolzene Kaliumcyanat wird zur Reinigung mit Alk. (von 86°) ausgekocht. KNCO entsteht auch beim Erhitzen von K_2CO_3 (gemischt mit $BaCO_3$ zur Vergrösserung der Oberfläche) bis zur dunklen Rothglut und Ueberleiten von NH_3, nach Siepermann (Ch. C. **1887**. 291) eine zur Darstellung im Grossen geeignete Methode. Berthelot erhielt es beim Schmelzen von KNO_3 mit Kohle (A. ch. [5] **9**. 154). Eigenschaften: Kryst. in kleinen Blättchen oder Nadeln,

SG. 2,048 (Mendius, J. **1860.** 17), 2,056 (Schröder, B. **12.** 503.) In H_2O llösl., in kaltem, wässerigem Alk. wlösl., unlösl. in absolutem Alk. Die wässerige Lsg. zersetzt sich beim Stehen in $KHCO_3$ und NH_3: $KNCO + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$. Wasserdampf zersetzt es bei hoher T. nach: $2KNCO + 3H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2NH_3$ (Berthelot, A. ch. [5] **9.** 154). Wird H_2S über das erh. Salz geleitet, so entstehen K_2S, KSCN, $(NH_4)_2S$ (Wöhler, Jacquemain, J. **1860.** 239). Wärmetönung bei der Bildung aus KCN und O +72000 cal. (J. **1871.** 79; **1874.** 114; C. r. **91**; Ch. C. **1880.** 582). Lösungswärme —5170 cal. bei 20° (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 103). Reaktionswärme bei der Oxydation von C durch KNO_3: $3C + KNO_3 = 2CO + KNCO$ +78500 cal. Bei der Zersetzung durch Wasserdampf nach der oben gegebenen Gleichung werden 9000 cal. entwickelt.

Kaliumcyanat, Wahres Kaliumcyanat KOCN entsteht aus Paracyan durch Einwirkung von KOH oder (im Gemenge mit dem vorigen) beim Schmelzen mit KCN unter Luftzutritt, ferner beim Einleiten von Cyanchlorid CNCl in Kalilauge. Kryst. aus Alk. in langen, dünnen Nadeln (unterscheidet sich dadurch von Kaliumisocyanat). Es stimmt in fast allen Reaktionen mit dem vorigen Salz überein; charakteristisch ist nur der weisse, lichtbeständige Niederschlag, den es mit Ag-Lsgn. gibt (Zusammensetzung C_2N_3Ag) (Bannow, B. **4.** 253).

Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium KSCN. Bildung und Darstellung: KCN und $K_4Fe(CN)_6$ nehmen S auf unter Bildung von KSCN. Bei anhaltendem Kochen der Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ mit K_2S (oder Pottasche und S) entsteht ein Niederschlag von FeS, KSCN befindet sich in der Lsg. (Löwe, J. **1853.** 407). 17 Thle. K_2CO_3 werden mit 3 Thln. S geschmolzen und dazu 46 Thle. entwässertes $K_4Fe(CN)_6$ gegeben; beim Erhitzen zur Rothglut entsteht neben KSCN etwas $K_2S_2O_3$, das bei stärkerem Erhitzen zerstört wird. Der wässerige Auszug der Schmelze wird mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und durch Alk. von K_2SO_4 getrennt (Henneberg, A. **73.** 229; Liebig, A. **50.** 345; **51.** 288). Nach Babcock (Z. **1866.** 666) kann man es durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. KCN mit 1 Thl. S erhalten. Joannis (A. ch. [5] **26.** 534) stellt es aus K_2S_3 und KCN dar: $K_2S_3 + 2KCN = 2KCNS + K_2S$; die Reaktion geht bei gewöhnlicher T., aber langsam vor sich. — Eigenschaften: Kryst. in Säulen oder Nadeln vom SG. 1,886 bis 1,906 (Bödeker, J. **1860.** 17). S. 161,2° (Pohl, J. **1851.** 59). Löslichkeit bei 0° 177,2, bei 20° 217,0 (Rüdorff, B. **2.** 68; P. A. **136.** 276). 100 Thle. H_2O von 10,8°, mit 150 Thln. KSCN gemischt, erniedrigen die T. um 34,5° (Rüdorff l. c.). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g KSCN in 100g H_2O 0,342, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 33,2 (Raoult, C. r. **98.** 510). Färbt sich beim Schmelzen braungrün, zuletzt indigblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiss (Nöllner, J. **1856.** 443; A. **108.** 20). Kaliumpermanganat oxydirt es in alkalischer Lsg. zu Kaliumisocyanat und K_2SO_4, in saurer entsteht nur KCN (Péan, J. **1858.** 585). HNO_3, besser noch salpetrige Säure ertheilen der konz. Lsg. blutrothe Färbung, die aber beim Erwärmen oder Verdünnen mit H_2O wieder verschwindet (Besnon, J. **1852.** 439; Davy, J. **1865.** 294). Ueber die Zersetzungsprodukte bei der Elektrolyse siehe Bunge

(B. 3. 297). Wärmetönung bei der Bildung aus K_2S_3 + 2KCN 15400 cal., aus den Elementen +137900 cal. (Joannis l. c.).

Kaliumisosulfocyanat, Isoschwefelcyankalium KCSN + $^1/_2H_2O$. Wurde von Fleischer (B. **4**. 190) durch Behandlung von Persulfocyansäure (Nebenprodukt bei der Gewinnung von CO_2S) mit alkoholischer Kalilsg. dargestellt. Weisse, körnige Masse, beim Stehen der Lsg. über H_2SO_4 als harte Kryst. abgeschieden. Säuren zersetzen das Salz unter Abscheidung eines gelben Körpers. Die wässerige oder alkoholische Lsg. geht beim Eindampfen theilweise, das trockene Salz beim Schmelzen vollständig in Rhodankalium über. Jodäthyl erzeugt nach längerer Einwirkung Senföl.

Kalium und Silicium.

Siliciumkalium. K und Si vereinigen sich in der Hitze zu einer dunkelgraubraunen Masse, die in H_2O unter Entwickelung von H vollständig lösl. Beim Glühen dieser Substanz, sowie bei Zersetzung von K_2SiFl_6 durch K wird ein K-ärmeres Siciliumkalium erhalten, das mit H_2O Si abscheidet. Kaliumdampf über glühendes SiO_2 geleitet, ergibt Kaliumsilikat und Siliciumkalium, das in H_2O völlig lösl. (Berzelius). Kryst. Si nimmt K-Dampf beim Glühen nicht auf (Winkler, J. pr. **91**. 197). Deville bezweifelt die Existenz von Verbindungen zwischen K und Si.

Kaliumsilikate. Kieselsäure verbindet sich mit KOH beim Schmelzen (Yorke, Phil. Mag. [4] **14**. 476), frisch gefällte Kieselsäure oder Kieselguhr gelöst schon in der Kälte (dann unter Wärmeentwickelung) oder beim Erwärmen (Fuchs, Schw. **24**. 378; **67**. 418). Kieselsäure treibt in der Glühhitze CO_2 aus K_2CO_3 aus. Die Menge des entweichenden CO_2 hängt von der Schmelz-T., der Versuchsdauer und dem Mengenverhältniss von SiO_2 und K_2CO_3 ab.

Es werden ausgetrieben:

Bei Rothglut und Anwendung von	$^2/_3$	1	2	4	6	$33^1/_3$ Mol. K_2CO_3 auf 1 Mol. SiO_2
	0,61	0,76	0,81	0,89	0,94	1,14 Mol. CO_2
bei Gelbglut		0,83	0,99	1,04	1,07	1,29 „ „

wenn bis zu konstantem Gewicht erh. wird. Nach dieser Methode können mit steigender Schmelz-T. der Reihe nach die Silikate K_2SiO_3, $K_4Si_3O_8$ ($=2K_2O,3SiO_2$) und $K_8Si_3O_{10}$ ($4K_2O,3SiO_2$) erhalten werden (Scheerer, A. **116**. 149; J. **1860**. 142). Das beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle SiO_2 und K_2CO_3 gewonnene Produkt ist ein wasserhelles Glas, das an der Luft zerfliesst und dessen Lsg. in H_2O Kieselfeuchtigkeit genannt wird. Bei Vermehrung des SiO_2-Gehaltes erhält man Gläser, die sich nicht entglasen lassen und deren S. mit dem Kieselsäuregehalt steigt. Durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. K_2CO_3, 150 Thln. Sand und 10 Thln. Kohle (welche die Zerlegung von K_2CO_3 befördert) wird eine harte, blasige, grauschwarze Glasmasse

erhalten, deren Pulver sich nach längerem Kochen in der fünffachen Menge H_2O fast ganz löst. Der beim Abdampfen bleibende Rückstand ist das Kaliwasserglas, eine wasserhelle, schwer schmelzbare Masse, die aus der Luft reichlich H_2O anzieht (Fuchs, Kastn. 5. 385). 1 Thl. K_2CO_3 und 4 Thle. Sand (1:9,2 Mol.) geben eine nur sehr allmählich klar und knotenfrei schmelzende Glasmasse. Das Glas bleibt beim raschen Abkühlen durchsichtig und luftbeständig; beim langsamen Abkühlen wird es entglast, zugleich hygroskopisch und zieht CO_2 an.

Kieselsäure als Hydrat (durch Fällung bereitet) löst sich langsam in kalter, schnell in kochender Kalilauge; beim Schütteln von Kieselsäure mit Kalilauge aber entstehen lösliche und unlösliche Silikate (letztere zum geringeren Theil) (van Bemmelen, B. **11**. 2231; J. pr. [2] 23. 383).

Aus der Lsg. von Kieselsäure in Kalilauge oder den Lsgn. der Gläser sind Niederschläge von konstanter Zusammensetzung (Verbindungen?) erhalten worden. Aus reinem Material stellte Ordway (Am. [2] 33. 34) das lösl. Silikat $2K_2O, 9SiO_2$ dar. Die Lsg. von gefällter Kieselsäure in kochender Kalilauge lässt nach dem Zumischen von Alk. zwei Schichten erkennen, deren untere $K_2Si_2O_5$ enthält. In einer ebenso bereiteten und eingedampften Lsg. fand v. Ammon das Salz $K_2Si_4O_9$; dieselbe Zusammensetzung zeigt auch der aus Wasserglaslsg. mit Alk. gefällte Niederschlag; er geht beim Auswaschen in $K_2Si_8O_{17}(K_2O, 8SiO_2)$ über. Die Lsg. zieht energisch CO_2 an und gibt beim Eintrocknen einen durchsichtigen, spröden, luftbeständigen Rückstand (gut getrocknet von der Zusammensetzung: 26 K_2O, 62 SiO_2, 12 H_2O). $K_2Si_8O_{17}$, andauernd mit H_2O gekocht, wurde in ein gelöst bleibendes Silikat, $K_2Si_4O_9$ und ein Produkt mit 18 Mol. SiO_2 auf 1 Mol. H_2O, das sich als Niederschlag abscheidet, umgesetzt (Forchhammer). Wird eine mässig verd. Lsg. von Kaliwasserglas (mit 1 Mol. K_2O auf 2,73 Mol. SiO_2) der Dialyse unterworfen, so diffundirt vorzugsweise K_2O, so dass die Lsg. auf dem Dialysator immer reicher an SiO_2 wird (Ebell, D. **228**. 163; W. J. **1878**. 589). $K_2O, 24SiO_2$ setzt sich als gallertiger Niederschlag aus der Lsg. von SiO_2 in kochender K_2CO_3-Lsg. ab (Forchhammer, siehe Gmelin-Kraut II. **1**. 778).

Wasserglas wird vielfach verwendet: Als Bindemittel, zu feuersicheren Imprägnirungen, als Zusatz zu hydraulischem Mörtel (es verbindet sich direkt mit $CaCO_3$), zur Herstellung künstlicher Steine etc., wird jetzt gewöhnlich durch Natronwasserglas ersetzt.

Kaliumsiliciumfluorid, Kieselfluorkalium K_2SiFl_6. Bildung und Darstellung: Durch Vereinigung von $SiFl_4$ mit KFl (Truchot, Ch. C. **1884**. 549), beim Einleiten von $SiFl_4$ in KOH nach der Reaktion: $3SiFl_4 + 4KOH = 2K_2SiFl_6 + H_4SiO_4$ (Truchot l. c.). Durch Neutralisation von H_2SiFl_6 mit KOH (Scheele). Die lösl. Salze der H_2SiFl_6 (z. B. Na_2SiFl_6) setzen sich mit K-Salzen um, K_2SiFl_6 scheidet sich langsam ab als durchscheinende, farbenspielende Gallerte, die zu einem zarten, weissen Pulver eintrocknet. Beim Abdampfen der H_2O-Lsg. kryst. es (Berzelius, Stolba, J. pr. **102**. 2; **103**. 396; J. **1868**. 194). Vermischt man Wasserglaslsg. mit HCl und mit Fluorborkalium, so scheidet sich beim Erwärmen ebenfalls K_2SiFl_6 aus (Stolba, Ch. C. **1872**. 397; J. **1872**. 211). — Eigenschaften: Sehr kleine, rhomboëdrische oder sechsseitig prismatische,

H_2O-freie Krystalle (Berzelius), nach Marignac (A. Min. [5] **12.** 19; J. **1857.** 129) reguläre Oktaëder; meist in drei- oder sechsseitigen Blättchen auftretend. SG. 2,665 bei 17,5° (Stolba). Schmilzt bei beginnender Glühhitze; bei stärkerer entwickelt sich $SiFl_4$; der Rückstand besteht aus KFl (wenn H_2O und zersetzende Flammengase ferngehalten wurden) (Berzelius, Ullik, A. W. [2] **52.** 115; J. **1865.** 286). Ueber das Verhalten vor dem Löthrohr, auch gegen Metalloxyde siehe Stolba (Ch. C. **1870.** 739; J. **1870.** 301); Rothe (Hofmann's Ber. üb. d. Entw. d. ch. Ind. **1.** 318); Gmelin-Kraut (II. **1.** 782). In 833,1 Thln. H_2O von 17,5° lösl., in 104,8 Thln. bei Siedehitze; in K-Salzlsg. weit schwieriger, dagegen leichter in NH_4Cl- und HCl-Lsg. (Stolba). Aus der Lsg. in H_2O durch ein gleiches Volumen Alk. vollständig fällbar (H. Rose, P. A. **80.** 403; J. **1850.** 596). Mit K. erh., zerfällt es in KFl und Si; Fe bildet in der Weissglut Siliciumeisen (Berzelius). Bei der Elektrolyse scheidet das schmelzende Salz amorphes Silicium ab (Ullik l. c.). Mit $CaCO_3$ entwickelt es (in Lsg.) beim Kochen CO_2: $2KFl, SiFl_4 + 2CaCO_3 = 2KFl + 2CaFl_2 + SiO_2 + 2CO_2$; im Ueberschuss angewendet, erzeugt $CaCO_3$ auch K_2CO_3 (Stolba, J. pr. **102.** 2; **103.** 396; J. **1868.** 194). Andere Reaktionen und Zersetzungen siehe bei Kieselfluorwasserstoffsäure.

Wärmetönung bei der Bildung aus $SiFl_4$ (Gas) $+ 2KFl$ (gelöst) $= K_2SiFl_6$ (unlösl.) $+22800$ cal. Neutralisationswärme von H_2SiFl_6 (gelöst) und 2KOH (gelöst) $+22000$ cal. Umsetzungswärme bei der Reaktion: $3SiFl_4 + 4KOH$ (gelöst) $= 2K_2SiFl_6 + H_4SiO_4$ (unlösl.) $+82940$ cal. (Truchot, Ch. C. **1884.** 549).

Kieselfluorkalium wird zur Darstellung von Si benutzt.

Siliciumfluorsilikat, Siliciumoxyfluorkalium (?). Schmelzendes Kieselfluorkalium löst leicht die Hälfte oder das Ganze seines Gewichts SiO_2, ohne Gas zu entwickeln. Das Produkt ist eine emailartige, bald zerfliessende Masse, die sich in H_2O unter Abscheidung von SiO_2 löst (Berzelius). Vielleicht zwei Verbindungen: $K_2O_2SiFl_2 = SiFl_2(OK)_2$ und $KO_2SiFl = SiO(OK)Fl$. $K_2Si_2O_5$ schmilzt leicht mit KFl zusammen (Schiff und Bechi, Suppl. **4.** 33).

Balmain (Phil. Mag. **7.** 21, 276; J. pr. **27.** 422) erhielt beim Glühen von SiO_2 mit KCN ein poröses Glas, das mit Kalikalk viel NH_3 entwickelte; vielleicht enthielt es eine Verbindung von N mit Si und K.

Kalium und Zinn.

Zinnkalium. Die beiden Metalle vereinigen sich zu einer spröden, leicht schmelzbaren Legirung, die sich an der Luft schnell oxydirt, mit H_2O und mit Säuren aufbraust. Bei Anwendung eines Ueberschusses von K ist das Produkt oft selbstentzündlich (Gay-Lussac und Thénard). Sn-haltiges K erhielt Serullas bei Darstellung von K unter Zusatz von granulirtem Zinn (A. ch. **21.** 200; Gmelin-Kraut III. **1.** 1875. 141).

Zinnoxydkali. Die Lsg. von $Sn(OH)_2$ in Kalilauge enthält viel-

leicht eine Verbindung von SnO mit K_2O; beim Erwärmen zersetzt sie sich in kryst. Sn und Kaliumstannat (Proust, Klaproth, Frémy).

Kaliumstannat K_2SnO_3. Bildung und Darstellung: SnO_2 und seine Hydrate vereinigen sich mit KOH oder K_2CO_3 beim Schmelzen. Marignac (A. Min. [5] 15. 278; J. 1859. 199) schmilzt 8 Thle. KOH im Silbertiegel, trägt 3 Thle. SnO_2 (aus Sn und HNO_3 dargestellt) ein und erh. bis zum Kochen, löst dann die erkaltete Masse in H_2O und dampft ein, bis beim Abkühlen Krystallisation eintritt. Ordway (Am. [2] 40. 173; J. 1865. 240) glüht Sn mit KOH und KNO_3 und fällt die Lsg. in H_2O mit Alk. SnO_2 und Metazinnsäure lösen sich in heisser Kalilauge (Frémy, A. ch. [3] 12. 484) unter Bildung dieses Salzes. — Eigenschaften: Farblose (nach Marignac milchweisse) glänzende, monokline Säulen, oder Rhomboëder (Marignac, A. Min. [5] 15. 277) mit 3 Mol. Krystallwasser von ätzend alkalischem Geschmack, nicht hygroskopisch, zieht CO_2 aus der Luft an. In kaltem und heissem H_2O llösl. (Moberg, Dissert. Helsingfors 1838; Berzelius J. 22. 142). SG. 3,197 (Ordway). In Alk. unlösl., sehr wlösl. in Kalilauge. Fast alle lösl. Salze fällen die Lsg. (Frémy), ebenso CO_2, wobei Zinnsäurehydrat abgeschieden wird. K_2CO_3 fällt K_2SnO_3 nicht (Ditte, A. ch. [6] 30. 282; Ch. C. 1893. [2] 965). Verd. Säuren sättigen drei Viertel des Kali ohne Fällung, aber ein Zusatz von Alk. scheidet dann metazinnsaures Kali ab (Ordway). Pb, Cu fällen Sn (Fischer, P. A. 9. 263; Böttger, A. 39. 171).

Saure Kaliumstannate stellten Berzelius, Weber (P. A. 122. 364; J. 1864. 342) und Ordway dar, ersterer durch Lösen von frischgefälltem, KOH-haltigem Zinnoxydhydrat als milchige Flüss.; Weber beim Sättigen von Kaliumstannat mit H_2SnO_3 und Verdunsten über H_2SO_4, Ordway durch Fällen einer Lsg. von K_2SnO_3 in verd. Säure mit Alk. Amorphe, durchsichtige Massen, die auf 1 Mol. K_2O 5 bis 17 Mol. SnO_2 enthalten.

Kaliummetastannate. Frémy erhielt durch Sättigen von Metazinnsäure mit KOH die folgenden Salze:

$K_2Sn_3O_7 + 3H_2O$, durch Fällen der konz. Lsg. von Metazinnsäurehydrat in Kalilauge mit Alk. Gummiartig und zerfliesslich (A. ch. [3] 12. 474).

$K_2Sn_5O_{11} + 4H_2O$, aus der Lsg. von Zinnsäurehydrat in Kalilauge durch Zusatz von festem KOH als weisser, körniger Niederschlag entstehend. Wird durch H_2O zersetzt; mit konz. Kalilauge geht es in Kaliumstannat über (A. ch. [3] 23. 396; J. 1847/48. 438).

$K_2Sn_6O_{13} + 5H_2O$ fällt aus der verd. Lsg. von $K_2Sn_3O_7 + 3H_2O$ durch Alk. als gallertartige, in H_2O lösl. Masse. Die Lsg. reagirt stark alkalisch (A. ch. [3] 12. 475). Ein Salz von annähernd derselben Zusammensetzung erhielt Weber (P. A. 122. 364; J. 1864. 243) durch Auflösen von Metazinnsäure in Kalilauge.

$K_2Sn_7O_{15} + 3H_2O$. Die Lsg. von Metazinnsäure in HCl, mit KOH neutralisirt, oder der durch NH_3 gefällten Säure in KOH gibt mit Alk. einen Niederschlag dieser Zusammensetzung. In H_2O lösl.; die Lsg. gerinnt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte (H. Rose, P. A. 75. 14; J. 1847/48. 441).

$K_2Sn_{10}O_{21}$ (?). Metazinnsäurehydrat löst sich beim Kochen mit sehr verd. Kalilauge zu einer opalisirenden Flüss., die gallertartig wird und zu einer dunkelgelben, in H_2O lösl. Masse eintrocknet. Beim Glühen zerfällt sie in unlösl. SnO_2 und eine in H_2O lösl. Verbindung des K_2O mit SnO_2 (Berzelius, H. Rose).

Kaliumstannokarbonat $K_2CO_3, 2SnCO_3 + 2H_2O$. $Sn(OH)_2$ löst sich in Siedehitze in $KHCO_3$-Lsg. und es krystallisiren weisse, asbestartige Nadeln von obiger Zusammensetzung aus (Deville, A. ch. [3] **35.** 456; J. **1852.** 334).

Kaliumsulfostannat K_2SnS_3. Zinnsulfid (SnS_2) und Zinnsulfür (SnS) lösen sich in K_2S (auch in KSH unter Entwickelung von H_2S); bei Anwendung von SnS fällt Sn als graue, schwammige Masse nieder (Ditte, C. r. **94.** 1419; Ch. C. **1882.** 454). Bei Einwirkung von Kalilauge auf beide Sulfide entsteht eine Lsg. dieses Salzes und von Kaliumstannat. Die Lsg. von K_2SnS_3 ist von blassgelber Farbe, nimmt aus überschüssigem gewässertem SnS_2 noch S auf, wobei Sn und Zinnsesquisulfid Sn_2S_3 ausfallen und ein Kaliumpolysulfid in Lsg. bleibt. Säuren fällen unter H_2S-Entwickelung ein Hydrat von SnS_2; Alk. scheidet ein gelbes oder dunkelbraunes, schweres Oel ab, ein Hydrat mit 9 bis 10 Mol. H_2O, das unterhalb 100° das H_2O verliert und einen völlig lösl. Rückstand gibt (Kühn, A. **84.** 110; J. **1852.** 390). Ein kryst. Hydrat, $K_2SnS_3 + 3H_2O$ erhielt Ditte (C. r. **95.** 641), indem er eine konz. Lsg. von K_2S mit der entsprechenden Menge S und Sn kochte. Die gelbe Lsg. setzte beim Erkalten durchsichtige, zum Theil schwach gelb gefärbte Prismen ab. In H_2O sehr llösl., wird durch einen Ueberschuss von H_2O unter Abscheidung von SnS_2 zersetzt.

Chlorkaliumzinnoxydulkali (?). Die mit KOH übersättigte Lsg. von $SnCl_2$ scheidet beim Eindampfen im Vakuum Krystalle ab (Berzelius).

Kaliumzinnchloride. **$2KCl, SnCl_2 + H_2O$** kryst. aus der Mischung der Lsgn. beider Salze in rhombischen Säulen (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. **1855.** 211; Marignac, A. Min. [5] **12.** 17). Löst sich in H_2O unter theilweiser Zersetzung, schmilzt beim Erhitzen und verliert H_2O und HCl (Rammelsberg, P. A. **94.** 507).

$2KCl, SnCl_4$ kryst. aus der Lsg. von KCl in wässerigem $SnCl_4$ (bereitet durch Lösen von Sn in Salpetersalzsäure oder durch Schmelzen von Metazinnsäure mit KOH und Lösen in HCl) (Jacquelain, A. ch. **66.** 130; Wittstein, Repert. **64.** 7; Bolley, A. **39.** 100). Reguläre Oktaëder, Rhomboëder nach Jacquelain. SG. 2,70 (Jörgensen). Luftbeständig, verknistert beim Erhitzen und entwickelt $SnCl_4$-Dämpfe. Aus der Lsg. kryst. unterhalb 25° das Hydrat $2KCl, SnCl_4 + H_2O$ (Mord, Bl. soc. franç. de Minér. **13.** 339; Ch. C. **1891.** 1, 492). Wärmetönung bei der Bildung aus $SnCl_4$ (kryst.) $+ 2KCl$ (kryst.) $= 2KCl, SnCl_4$ (kryst.) $+ 24160$ cal., aus $SnCl_4$ (gelöst) $+ 2KCl$ (gelöst) $= 2KCl, SnCl_4$ (gelöst) —250 cal. Lösungswärme —3380 cal.

Kaliumzinnbromid $2KBr, SnBr_4$. Aus der Lsg. der Komponenten in regulären Oktaëdern und Würfeln vom SG. 3,783 (Topsoë, Tidesk. f. Chem. og Phys. **1869.** 8, 326).

Kaliumzinnjodid $2KJ, 2SnJ_2 + 3H_2O$. Darstellung wie beim vorigen (Boullay), eine Modifikation siehe Personne (C. r. **54.** 219; J. **1862.** 172). H_2O zersetzt das Doppelsalz; SnJ_2 bleibt zurück, löst

sich aber in einem Ueberschuss von H_2O ebenfalls. Aus heissem Alk. kryst. es; es bleibt nur ein unbedeutender Rückstand von SnJ_2. Personne erhielt auch das Hydrat: $2KJ,2SnJ_2 + 9H_2O$, das bei 140 bis 150° KJ abgibt.

Kaliumzinnfluorid $2KFl,SnFl_4 + H_2O$. Wird die Lsg. von Kaliumstannat mit HFl neutralisirt, so schiessen nach dem Eindampfen und Abkühlen entweder dünne weisse Blättchen, oder harte, glänzende, rhombische Oktaëder an. Die erste Form geht beim Erwärmen in H_2O leicht in die zweite, viel beständigere über; aus der alkoholischen Lsg. der zweiten kryst. indessen die erste. Diese löst sich in 25 bis 16 Thln. H_2O von 18°, in 2,3 Thln. siedendem H_2O; die zweite in 27 Thln. H_2O von 18° und in 3 Thln. beim Sieden. Bei wenig über 100° entweicht alles H_2O. Schmilzt erst bei lebhafter Rothglühhitze unter Verlust von HFl (Marignac, A. Min. [5] 15. 224; J. 1859. 110).

Kaliumhydrozinnfluorid $3KFl,HFl,SnFl_4$. Dünne monokline Prismen. Verliert zwischen 250 und 300° 1 Mol. HFl (Marignac).

Kaliumstannosulfat. Aus den Lsgn. der Komponenten kryst. Doppelsalze von der Zusammensetzung $K_2SO_4,SnSO_4$ und $K_2SO_4,2SnSO_4$ in feinen Nadeln (Marignac, A. Min. [5] 12. 54; J. 1857. 222). Kaliumstannosulfat mit Zinnchlorür: $4K_2SO_4,4SnSO_4,SnCl_2$ kryst. aus der warmen konz. Lsg. von $SnCl_2$ und K_2SO_4 in glänzenden, hexagonalen Prismen, die umkryst. werden können (Marignac, A. Min. [5] 12. 52; J. 1857. 222).

Schellbach.

Natrium.

Na; AG. 22,995; W. 1.

Geschichtliches. Vergl. den betreffenden Abschnitt bei Kalium. Das Metall wurde von Davy zu derselben Zeit wie das K entdeckt.

Vorkommen. Eines der am häufigsten vorkommenden Elemente. In den Gesteinen ist es wesentlicher, nie fehlender Bestandtheil; bei der Verwitterung des Gesteins wird das Na gelöst und gelangt in dieser Form in den Erdboden. Die Na-reichsten Mineralien sind: Natronfeldspath (Albit, Oligoklas etc.), Nephelin, Sodalith, Hauyn, Natrolith, Analcim, sehr häufig vertritt es K (auch Ca) zu ein oder mehreren Prozenten; in den meisten Mineralien, in allen Arten Kalkstein kann Na nachgewiesen werden (Kuhlmann, A. **41.** 220; Schramm und Faist, J. pr. **47.** 440; J. **1849.** 816). In den meisten Wässern (Meerwasser, darin meist zu 2,6 bis 2,9%, Salzsoolen, Mineralwässern, Quellwasser) kommt es gelöst vor, besonders als NaCl, seltener als Natriumkarbonat, -bikarbonat, -sulfat oder -borat. NaCl gelangt beim Verdunsten solcher Wässer als feinster Staub in die Luft, in der es auch gewöhnlich nachgewiesen werden kann (Kirchhoff und Bunsen). Auch im festen Zustande finden sich die einfachen Verbindungen des Na in der Natur, zum Theil in grossen Mengen: Natriumkarbonat oder -sesquikarbonat (Trona in Aegypten, Urao in Südamerika), Natriumtetraborat (Borax, Tinkal) in Tibet, Indien, Kalifornien, Natriumcalciumkarbonat (Gaylussit), Natriumcalciumborat (Boronatrocalcit und Cryptomorphit); bei weitem die wichtigsten sind NaCl (Steinsalz), $NaNO_3$ Natronsalpeter, beschränkter, aber massig vorkommend. Natriumsulfat findet sich besonders in Doppelsalzen: Glauberit (Na_2SO_4, $CaSO_4$), Blödit (Na_2SO_4, $MgSO_4$, $4H_2O$), NaFl in Kryolith ($Na_6Al_2Fl_{12}$) etc. In den Pflanzen findet sich Na ebenso regelmässig als K, scheint aber nicht in gleicher Weise wesentlicher Bestandtheil zu sein, wie jenes. Die Asche der in oder an Salzwässern wachsenden Pflanzen ist gewöhnlich sehr Na-reich. Ausser in Verbindung mit organischen Säuren enthalten die Pflanzen Natron hauptsächlich als Sulfat, Chlorid und Jodid; beim Veraschen tritt es mit den Phosphaten der Erdalkalimetalle zu einer unlösl. Verbindung zusammen (vergl. hierzu Birner und Lucanus, Landwirthsch. Versuchsst. **8.** 128; Bunge, A. **172.** 16; Bischof, J. pr. **47.** 193; J. **1849.** 662; Duhamel und

Cadet, Mém. de l'Acad. **1736**. 215; E. Wolff, Aschenanalysen, **1871**. 32). Im Thierkörper, besonders den thierischen Flüss. kommt Na als NaCl reichlich vor (vergl. K).

Bildung und Darstellung. 1. Aus Natronhydrat (Aetznatron) wird bei der Elektrolyse das Metall abgeschieden, doch ist die Zerlegung schwieriger als bei Aetzkali (Davy), vergl. die bei K angegebene Darstellungsweise. Neuere Vorschläge zur Darstellung von Na durch Elektrolyse s. unten. 2. Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd (Aetznatron) werden beim Glühen mit Kohle reduzirt; die Zersetzung erfolgt leichter als die von K_2CO_3; auch geht die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten (wie die schwarze Krokonsubstanz bei der K-Darstellung) vor sich (siehe dagegen Beketoff, Journ. d. russ. phys.-ch. Ges. **1883**. [1] 277; B. **16**. 1854). 3. Ebenso wie durch Kohle wird NaOH auch durch Fe (in Weissglut) reduzirt (Deville, A. ch. [3] **43**. 5). 4. Mg zerlegt Natriumkarbonat schon beim gelinden Erhitzen im Glasrohr mit Heftigkeit unter Abscheidung eines Na-Spiegels; Zusatz von MgO schwächt zwar die Reaktion ab, man erhält dann aber keinen Na-Spiegel, sondern ein dunkelfarbiges Gemenge von MgO, C und feinvertheiltem Na (Cl. Winkler, B. **23**. 47).

Früher wurde zur Darstellung von Na zuweilen die 3. Bildungsweise benutzt. Deville (l. c.) wandte ein Gemenge von 1000 Thln. NaOH, 100 Thln. KOH, 200 Thln. Kalk mit viel Eisendrehspänen an, erh. zur Rothglut und dest. nach weiterem Zusatz von Eisendrehspänen in einer Quecksilberflasche bei der Schmelz-T. des Eisens; das Destillationsprodukt bestand aus einer Legirung von K und Na. Weil diese Legirung flüchtiger ist als Na, empfahlen schon Gay-Lussac und Thénard (Recherch. **1**. 97) den Zusatz von KOH; sie trennten die beiden Metalle, indem sie die Legirung in dünnen Platten unter Petroleum, das der Luft ausgesetzt wurde, bewahrten, wo sich dann K zuerst oxydirte. Gegenwärtig ist die 2. Bildungsweise Grundlage für die Darstellung. Um ein leicht zersetzbares Gemenge von Na_2CO_3 und Kohle zu erhalten, muss man vollkommen reines, entwässertes Natriumkarbonat verwenden; ein Zusatz von Calciumkarbonat (Kreide) ist förderlich, da er das Schmelzen der Masse verhindert und die Verdampfung des Na in dem gleichfalls entstehenden CO-Gase befördert. Empfohlen wird das folgende Mischungsverhältniss: 4 Thle. Na_2CO_3, mit 1 Thl. feinem Kohlenpulver innigst gemischt, dazu 2 Thle. gröber gepulverte Kohle (Schädler, A. **20**. 2). Oder 717 Thle. Na_2CO_3, 175 Thle. Holzkohle, 108 Thle. $CaCO_3$ innig gemischt, mit Oel zu einem Teige angerührt und in einem eisernen Tiegel geglüht. Zur fabrikmässigen Darstellung wendet man nach Deville (A. ch. [3] **46**. 415; J. **1856**. 337) eine innige Mischung von 30 Thln. trockener Soda, 13 Thln. magerer Steinkohle, 5 Thln. Kreide an, aus der sich bei der Reduktion viel CO_2 entwickelt, welche die Na-Dämpfe fortführt. Die Reduktion wird in Quecksilberflaschen oder ca. 1,2 m langen schmiedeeisernen Röhren ausgeführt; die Einrichtung der Apparate ist im übrigen so, wie bei der K-Darstellung beschrieben. Die Vorlage von Donny und Mareska wird gewöhnlich mit einer Oeffnung versehen, aus der die kondensirten Metalldämpfe in Tropfen ausfliessen und in einem Gefäss mit Steinöl aufgefangen werden. Weil die schwarze Krokonsubstanz hier nicht auftritt, ist das Rektifiziren des Na un-

nöthig. Die Ausbeute entspricht bei möglichster Beschleunigung des Prozesses nahezu der theoretischen. Häufig bleibt in den Retorten Na zurück, da sich Na nicht so schnell verflüchtigt, als es bei dem Reduktionsprozess gebildet wird. Warren empfiehlt, statt des reinen Na eine Legirung mit 6% K, welche leichter flüchtig als Na ist, darzustellen und zu diesem Zwecke die entsprechende Menge von K-Salz dem Na-Salz zuzusetzen (Ch. N. **64**. 239; Ch. C. **1892**. [1] 246). Die für die K-Darstellung vorgeschlagenen Verfahren, welche sich an das eben beschriebene anschliessen, sind in noch höherem Grade auch für Na geeignet und ergeben zum Theil lohnende Ausbeute; besonders hat sich der Castner'sche Prozess bewährt (B. **20**. 751c; Ch. C. **1886**. 941). Bemerkenswerth sind die Verfahren von Thompson (B. **13**. 1372) und Thomas (B. **18**. 351c). Ersterer gewinnt Na gleichsam als Nebenprodukt bei der Bessemerstahlbereitung, indem er dem Roheisen, welches viel Kohle enthalten muss, NaOH zugibt, im Konverter erh. und das Na abdest.; der Rückstand wird auf Bessemerstahl verarbeitet. (Zur K-Darstellung taugt das Verfahren nicht, weil K und Fe miteinander eine Legirung bilden). Thomas reduzirt Na_2CO_3 mit Kohle in eisernen Retorten oder Röhren mit Ausfütterung von feuerfestem Material (Kalk, Magnesia, Dolomit, Graphit) und leitet reduzirende Gase (Wassergas) ein, welche die Na-Dämpfe in den Kondensationsapparat überführen.

NaCl durch Elektrolyse zu zerlegen, gelang bis vor kurzem nicht oder nur unvollkommen, weil das Na in statu nascendi sich mit überschüssigem NaCl zu dem durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid verbinden, welches sich durch das am positiven Pol frei werdende Cl wieder in NaCl zurückverwandelt. Durch Hinzufügen von KCl und $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder $SrCl_2$ wird die Schmelz-T. bedeutend herabgesetzt, das Gemisch schmilzt schon unter Rothglut und soll dann bei der Elektrolyse 95% der aus dem Faraday'schen Gesetz berechneten Metallmenge liefern (Grabau, Patentbl. **12**. 284; Ch. C. **1891**. [2] 96). Höpfner empfahl schon früher (B. **18**. 167c) NaCl in einem Tiegel mit einem Boden von Cu oder Ag (als Anode) zu schmelzen (die Kathode besteht aus Kohle oder einem Metall); beim Durchleiten des Stromes scheidet sich Na ab, während Cl das Metall der Anode angreift und mit ihm ein (leicht schmelzbares) Chlorid bildet, das als elektrolytische Flüss. fungirt (siehe auch Rogers, Ch. C. **1889**. [2] 1041). NaOH wird durch Elektrolyse bei einer T., die wenig höher als 20° über dem S. liegt, zerlegt (Castner, Ch. Soc. Ind. **10**. 777; Ch. C. **1892**. [1] 111, 191).

Na hält sehr häufig H eingeschlossen, von dem man es durch langes Erhitzen im Vakuum befreien kann (Salet, B. **9**. 354).

Um Na in metallischglänzendem Zustande zu erhalten, wäscht Böttger (Ch. C. **1878**. 559) es zuerst mit Ae., dann mit einigen Tropfen absoluten Alk., bis es spiegelglänzend erscheint, und bewahrt es in Petroleumäther, der mit reinem Naphtalin ges., auf. Nach Vaubel (Fr. **1892**. 200; Ch. C. **1892**. [2] 777) hält sich Na auch in Vaselinöl lange Zeit unverändert.

Eigenschaften. Silberweiss, stark glänzend; in dünnen Schichten im durchfallenden Licht braungelb (W. Dudley, Am.

14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23). Kryst. nach Schädler in Würfeln, kann aber durch Schmelzen in Leuchtgas oder H, theilweises Erstarrenlassen und Ausgiessen des flüss. gebliebenen in grossen quadratischen Octaëdern mit rosenfarbenem Schimmer erhalten werden (Lang, Soc. 13. 122; J. 1860. 115). Frisch durchschnittenes Na, in Terpentinöl gebracht, zeigt auf der Schnittfläche krystallische Zeichnung (Böttger). Der Strich ist bläulichgrau und hält sich etwas länger als bei K (Bunsen und Matthiessen, A. 94. 107; J. 1855. 324). Bei —20° ist es ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar, bei gewöhnlicher T. weicher als K, Li und Pb, mit den Fingern zusammendrückbar, bei 50° weich, bei 90° völlig flüss. (Davy). S. 90° (Quincke, P. A. 135. 642; J. 1868. 20); 95,6° (Bunsen, A. 125. 367; J. 1863. 178); 97,6° (Hagen, P. A. [2] 19. 436; B. 16. 1668; Ch. C. 1883. 129); bei derselben T. erstarrt es krystallisch (Regnault, J. 1856. 43). Die Ausdehnung ist zwischen 0 und 95° nahezu der T. proportional (mittlerer Ausdehnungskoeffizient 0,000073), zwischen 95 und 97° steigt die Ausdehnungskurve rapid, im Moment des Schmelzens tritt eine Volumvergrösserung von fast 2,5% ein. Das geschmolzene Metall dehnt sich genau proportional der T. aus (Ausdehnungskoeffizienten zwischen 97,6° und 169° 0,0002781). Kapillarkonstante des geschmolzenen Metalls (berechnet aus der Tropfenhöhe) 27,23 mg (Hagen l. c.). de Lucchi (G. 9. 256; B. 11. 2233) fand den Ausdehnungskoeffizient bei 0° zu 0,00014178, bei 50° zu 0,0003636. Nach Davy, Gay-Lussac und Thénard, sowie nach Deville schwieriger, nach Mitscherlich (P. A. 29. 230) leichter verdampfbar als K; als Sied. wurde von Perman (Ch. N. 59. 237; Soc. 55. 326; Ch. C. 1889. II. 20) im Mittel 742° beobachtet. Der Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dicken eigenthümlich purpurfarben (Roscoe und Schuster, Graham-Otto III. 1884. 284), im glühenden Zustande nach Dudley (Am. 14. 185; Ch. C. 1892. [2] 23) gelb. D. 24 bis 26,4 (?) (Dewar und Scott, Ch. N. 40. 293; Ch. C. 1880. 82; V. Meyer, B. 13. 391; vergl. K). SG. nach:

Davy	Gay-Lussac u. Thénard	Quincke	Schröder (P. A. 106. 226; J. 1859. 11)
0,9348	0,972 bei 15°	0,972 bei 0°	0,985 bez. auf H_2O von 3,9°

Baumhauer (B. 6. 665)	Ramsay (B. 13. 2145)
0,9735 bei 13,5°	0,7444
0,9743 bei 10°	bei Sied.

Spez. Wärme zwischen —34 und 70° 0,2934 nach Regnault, des flüss. Metalls 0,21 (Joannis, A. ch. [6] 12. 358; Ch. C. 1887. 1535; B. 21c. 174). Latente Schmelzwärme 0,73 Cal. Sehr guter Leiter der Wärme (Davy); elektrisches Leitungsvermögen grösser als das der anderen Metalle (ausser Ag, Cu, Au), 25 bei 20° (Lamy, A. ch. [3] 51. 320), 37,43 bei 21,7° (Matthiessen, P. A. 103. 428; A. ch. [3] 54. 255; J. 1858. 108), das Leitungsvermögen von Ag = 100 gesetzt. Ueber die thermoelektrischen Eigenschaften siehe Naccari und Bellati (B. d. Instit. veneto, Ser. V, vol. 2).

Das Flammenspectrum des Na zeigt nur eine sehr glänzende gelbe Linie (koincidirend mit Linie D des Sonnenspectrums), durch stark brechende Prismen in zwei nahe neben einander liegende Linien

zerlegbar (Bunsen und Kirchhoff, Cooke (Ch. N. 8. 8; J. **1863.** **110**; Rutherford, Am. [2] 35. 407; J. **1863.** 112). Nur bei sehr lebhafter Verbrennung des Na sind Spuren eines kontinuirlichen Spectrums wahrzunehmen, häufig mit dunkler D-Linie. (Ueber diese Umkehrung des Spectrums siehe Kirchhoff, P. A. **109.** 275; **110.** 187; J. **1860.** 606; Fizeau, C. r. **54.** 493; J. **1862.** 29 etc.; Gmelin-Kraut, II. 1. 135). Das Absorptionsspectrum des Dampfes besteht bei niederer T. aus einer Bänderreihe im Blau und Bändern in Roth und Gelb bis zur D-Linie, welche eine Anzahl feiner Streifen im Orange verdeckt (Roscoe und Schuster, Soc. **22.** 362).

Nach Lockyer (B. **12.** 1220) zeigt das Spectrum des Na-Dampfes im Vakuum zuerst nur rothe und grüne Linien, aber die gelben nicht mehr. Dabei wurden bedeutende Mengen H entwickelt und das Metall war jetzt nur schwierig zu verflüchtigen.

Nach Cs, Rb und K ist Na das am stärksten elektropositive Metall (Bunsen). An trockener und feuchter Luft verhält es sich wie K, oxydirt sich zwar nicht so schnell wie dieses, muss aber in O-freiem Petroleum aufbewahrt werden (Engler, B. **12.** 2186). Frische Schnittflächen oxydiren sich bei gewöhnlicher T. unter Lichtentwickelung (Linnemann, J. pr. **75.** 128; J. **1858.** 116; Baumhauer, J. pr. **102.** 123. 361; J. **1867.** 126); erst beim anfangenden Glühen entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Die Affinität des Na zum O, Cl, Br etc. ist wenig geringer als die des K; mit Säuren etc. reagirt es unter gleichen Erscheinungen wie jenes; es kann deswegen fast bei allen Reaktionen als Ersatz des K dienen. Mit H_2O entwickelt es H wie K, der sich aber nur entzündet, wenn die T. über 60^0 steigt (z. B. wenn man das Metallstück zwingt, an einer Stelle zu bleiben). Reines, blankes Na behält in völlig trockenem HCl zunächst seinen Glanz und wird erst nach Wochen dunkel-, dann violettgrau, zuweilen auch tiefschwarz (unter Bildung des Subchlorids, Cohen, Ch. N. **54.** 17; Ch. C. **1887.** 55). In Br lässt sich blankes Na unverändert aufbewahren (Meister, B. 5. 646). Von flüss. CO wird es nicht angegriffen (Gautier und Charpy, C. r. **113.** 597; Ch. C. **1892.** [1] 145).

Atomgewicht. Siehe Lothar Meyer und Seubert, Atomgewichte **1883.** Frühere Bestimmungen sind von Berzelius, Penny, Pelouze, Dumas ausgeführt worden. Stas (Atomgew. und Proz. **1860.** 323; Nouv. Rech. **1865**) fand nach den folgenden beiden Methoden: 1. Bestimmung des Cl in NaCl als AgCl, 2. Ueberführen von NaCl in $NaNO_3$ die Zahl 22,995 (nach Korrektion von L. Meyer), bezogen auf H = 1.

Na ist einwerthig. Wanklyn (Soc. [2] **7.** 199; J. pr. **107.** 160; J. **1869.** 13; B. **2.** 64, 192; Ch. N. **24.** 88; Ch. C. **1871.** 593; B. 3. 102) hält es für dreiwerthig auf Grund der Eigenschaften organischer Verbindungen des Na, mit verschiedenen Verbindungen, wie HCl, H_2S, CH_3. COCl, $C_2H_5(OH)$ sich leicht zu Doppelverbindungen zu vereinigen. Köhler (B. 3. 235) weist diese Anschauung zurück, weil die genannten Doppelverbindungen den Molekularverbindungen zuzuzählen seien.

Charakteristik und Erkennung der Na-Verbindungen. Die Verbindungen sind farblos, wenn nicht die Säure farbig ist. Die

meisten sind in H_2O llösl., viele in Alk. unlösl. Beim Uebergang der Salze in den Ionenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. Na 56300 cal. entwickelt (Ostwald, Z. phys. Chem. **11.** 501; Ch. C. **1893.** [2] 7). Zu den in H_2O am schwersten lösl. gehören: Natriummetantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7$ (als weisser, krystallinischer Niederschlag aus neutraler oder alkalischer Lsg. durch Kaliummetantimoniat gefällt; Frémy, A. ch. [3] **23.** 410; J. **1847/48.** 960; Fresenius, Qualit. Anal. **1885.** 109), in 350 Thln. siedendem H_2O lösl.; Na_2SiFl_6, in 153 Thln. H_2O von 17,5° lösl., im Gemisch gleicher Volumina H_2O und Alk. völlig unlösl.; Na_2SnCl_4 (das entsprechende K-Salz ist viel löslicher, Hager, Ph. C. **25.** 291; Ch. C. **1884.** 651), $Na_6Pt(SO_3)_4 + 7H_2O$ (das entsprechende K-Salz ebenfalls leichter lösl., Gmelin-Kraut II. 1. 135). Beim Erhitzen verhalten sich die Na-Salze wie die K-Salze; sie verflüchtigen sich indess etwas langsamer und färben dabei die nichtleuchtende Flamme intensiv gelb. Spectralanalytisch ist Na noch leichter nachzuweisen als K.

Natrium und Wasserstoff.

Natriumhydrogenid, Wasserstoffnatrium Na_4H_2. Na nimmt H bei 300 bis 421° und unter 0,76 m Druck langsam auf, bei höherer T. nur unter höherem Druck. 1 Vol. Na verschluckt dabei 237 Vol. H; darnach ist die Zusammensetzung: $Na_2H = Na_4H_2$. Silberweisse, glänzende Masse vom SG. 0,959, bei gewöhnlicher T. weich, leichter schmelzend als Na, wird vorher spröde und krystallisch. Die Dissociation beginnt bei 330°, die Tension ist für:

330	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430°
28	40	57	75	100	150	284	447	598	752	910 mm

Die Verbindung ist an der Luft beständiger als Kaliumwasserstoff; bei 400° und 0,76 m Druck verschluckt sie noch 3 bis 4 Vol. H (Troost und Hautefeuille, C. r. **78.** 809; A. ch. [5] **2.** 273; B. **7.** 593a). Bildungswärme bei 330° 13000 cal. (berechnet). Die bei der Vereinigung von H mit Na entwickelte Wärmemenge vergrössert sich zuerst mit der T.-Zunahme, nimmt dann aber ab (Moutier, C. r. **79.** 1242; Ch. C. **1875.** 140).

Natrium und Sauerstoff.

Von Oxyden des Na ist sicher das Natriumoxyd Na_2O (mit dem zugehörigen Hydroxyd) und das Natriumsuperoxyd Na_2O_2 bekannt. Natriumsuboxyd Na_4O ist unsicher; auch existirt angeblich ein Ueberoxyd Na_2O_4.

Natriumsuboxyd, Natriumquadrantoxyd Na_4O (?) entsteht auf gleiche Weise wie Kaliumsuboxyd und ist eine dunkelgraue (Davy), weissgraue (Gay-Lussac und Thénard), nicht metallglänzende brüchige Masse, die noch leichter brennbar als Na ist und H_2O zersetzt.

Natriumoxyd.

Natron.

Na_2O; MG. 61,95; 100 Thle. enthalten 74,24 Na, 25,76 O.

Na_2O bildet sich, wenn man Na in einem Gemische von O und Luft verbrennt und das Produkt mit überschüssigem Na anhaltend glüht (um etwa gebildetes Natriumsuperoxyd Na_2O_2 zu zerstören). (Ueber die Volumveränderung bei der Oxydation von Na zu Na_2O s. Beketoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **1887**. 57; B. **20**. 189c). Na wirkt auf NaOH bei Rothglut nicht ein; diese Reaktion geht unter Wärmeabsorption (von —2150 cal.) vor sich, so dass vielmehr Na_2O leicht durch H in NaOH übergeführt wird. Mit rothem HgO reagirt metallisches Na nach: $2Na_2 + 2HgO = Na_2Hg + Na_2HgO_2$ (wohl ein Gemenge der beiden Oxyde, Beketoff, B. **12**. 856; Ch. C. **1880**. 611). Wird $NaNO_3$ mit Braunstein geglüht, so bleibt ein Gemenge von Na_2O und Braunstein zurück (Wöhler, A. **119**. 375). Graue Masse, schmilzt in starker Rothglut, schwer flüchtig. Vereinigt sich begierig mit H_2O, bei 400° sehr heftig mit CO_2. Bildungswärme +99760 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 230), Lösungswärme +55500 cal. (Beketoff, B. **12**. 856).

Natriumhydroxyd.

Natronhydrat, Natriumhydrat, Aetznatron.

NaOH; MG. 39,995; 100 Thle. enthalten 57,55 Na, 2,50 H, 38,95 O.

Bildung. Wie bei Kaliumhydroxyd.

Darstellung. 1. Im Laboratorium: Man löse 11 Thle. wasserfreies Na_2CO_3 in 11 Thln. H_2O oder die gleiche Menge kryst. Soda (mit $10H_2O$) in 4 Thln. H_2O und trage einen Brei aus 5,5, resp. 2 Thln. Kalk in die siedende Lsg. ein, koche einige Zeit und verfahre weiter wie bei der Bereitung der Kalilauge. Unreine Soda liefert eine Lauge, die NaCl und Na_2SO_4 enthält; zur Reinigung dampft man sie ein, wobei mit wachsender Konzentration die Verunreinigungen sich nach und nach ausscheiden, und erhält schliesslich Kryst. eines NaOH-Hydrates, die gesammelt und entwässert werden (Deacon, D. **1863**. 832; J. **1863**. 230). Der Niederschlag von $CaCO_3$ hält eine 8,2 bis 8,7% seines Gewichts betragende Menge NaOH zurück, die sich ihm durch H_2O nicht entziehen lässt (Scheurer-Kestner, Bl. [2] **18**. 483). Durch Eindampfen der Lauge bereitet man in gleicher Weise wie bei KOH das trockene und geschmolzene Aetznatron, Natrium causticum siccum und fusum. Zur Darstellung von chemisch reinem NaOH löst man Na in wenig H_2O. In eine Silberschale bringt man zuerst einen Tropfen H_2O, dann vorsichtig grössere Na-Stücke abwechselnd mit einigen Tropfen H_2O. Der dickflüssige Rückstand wird zum Rothglühen

erh. und geschmolzen in Formen gegossen (Lunge, D. 186. 308; Handb. d. Sodaindustrie 2. 520; W. J. 1867. 6; 1868. 3). Rosenfeld (J. pr. [2] 48. 599; Ch. C. 1894. [1] 193) zersetzt das H_2O in einem eisernen, mit zwei Röhren versehenen Tiegel; durch die eine Röhre tritt Wasserdampf ein, durch die andere wird der entstandene H fortgeführt. Die Zersetzung soll in diesem Apparat glatt und ohne Explosion verlaufen. Das Verfahren wird zur technischen Darstellung von NaOH verwendet.

NaOH wird als Nebenprodukt bei der Sodadarstellung nach Leblanc gewonnen. Die rothe Mutterlauge (Rothlauge), welche nach dem Entfernen der auskryst. Soda zurückbleibt, enthält neben NaOH noch Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl, Cyan- und S-Verbindungen, namentlich Natriumferrosulfuret. Die Beseitigung des besonders hinderlichen Na_2S wird entweder durch Oxydation mit Luft bewirkt, wobei FeS ausfällt und $Na_2S_2O_3$ in Lösung bleibt, das man durch Chlorkalk oxydirt (Gossage), oder es wird die erh. Lauge durch $NaNO_3$ oxydirt, wobei Fe_2O_3 fällt und N oder NH_3 entweichen. Beim Eindampfen der Lauge scheiden sich Verunreinigungen ab; zuletzt wird festes Aetznatron gewonnen, das, in eisernen Kesseln bei Rothglut geschmolzen, noch NaCl, Na_2SO_4, $CaCO_3$ und Aluminiumsilikat in festen Massen absetzt, von denen das Aetznatron als klare Flüss. abgegossen werden kann (Wagner, Regest. der Sodafabrik 1866. 61). Zweckmässiger noch verdampft man die Rothlauge ohne Zusatz, bis die Masse dickflüssig wird, und erhält sie bei Rothglut im Fluss, indem fortwährend Luft eingeblasen wird; die Cyanverbindungen werden dabei zersetzt und die S-Verbindungen vollständig oxydirt (Helbig, D. 206. 375; Ch. C. 1873. 40). Bei geeigneter Leitung des Leblanc-Prozesses gelingt es, vorzugsweise NaOH zu erzeugen, nur muss man einen Ueberschuss von Kohle anwenden. Die Schmelze ergibt dann beim Auslaugen mit H_2O von 50° ebenfalls eine rothe Lauge, aus der sich beim Eindampfen Na_2CO_3 abscheidet. Vergl. Wagner (Technol. 1886. 248); Ordway (D. 151. 426); E. Kopp (J. 1860. 184); Kuhlmann (D. 166. 199; J. 1862. 233), Tate (Ch. N. 1862. 171, 184; J. 1862. 229), Pauli (Ch. N. 1862. 28; J. 1862. 233).

Zur technischen Darstellung aus roher Soda sind mehrere Methoden angegeben worden. Wise (Ch. C. 1887. 1095) glüht Soda mit reinem, fein gepulvertem und CO_2-freiem Fe_2O_3, wodurch Natriumferrat als harte, dunkelgrüne Schmelze gebildet wird. Kaltes H_2O entzieht ihr die Chloride und Sulfate, wonach man sie durch heisses H_2O in Fe_2O_3 und reine Natronlauge zerlegt. Das gleiche Verfahren wendet Solvay auf das nach dem Ammoniaksodaprozess gewonnene $NaHCO_3$ an (Ch. C. 1887. 829); ähnlich sind die Vorschläge von Mond und Hewitt (s. KOH). Verfahren, um Na_2S in NaOH überzuführen, haben angegeben: Weldon (B. 10. 1976; Ch. C. 1878. 109), Lalande (B. 21. 200c; Ch. C. 1888. 206; s. auch KOH). Lieber (B. 8. 50) erh. 1 Aeq. $NaNO_3$ mit 1 Aeq. $CaCO_3$ (Schlemmkreide), bis sich keine Gase mehr entwickeln und die Masse breiig wird; sie besteht dann aus Ca_2O und Na_2CO_3 und gibt beim Auskochen mit H_2O Natronlauge. Die bei KOH beschriebenen Darstellungsweisen gelten übrigens fast sämmtlich auch für NaOH. Ueber die Darstellung durch Elektrolyse von NaCl s. Spence und Watt (B. 16. 979).

Eigenschaften. Weisse, undurchsichtige, spröde Masse von krystallinischem Gefüge, die unter Rothglühhitze schmilzt und sich schwieriger als KOH verflüchtigt, bei der Schmelz-T. des Gusseisens zerfällt es nach Deville in seine Bestandtheile. SG. 2,00 (Dalton): 2,13 (Filhol, A. ch. [3] **21**. 415; J. **1847/48**. 41). An feuchter Luft zerfliesst NaOH und absorbirt dabei CO_2. 100 Thle. CO_2 nehmen bei 16 bis 20° bis 552 Thle. H_2O auf (Mulder, Scheik. Verh. **1864**. 271). Die Anziehungskraft für H_2O ist bei NaOH grösser als bei $CaCl_2$, so dass NaOH dem $CaCl_2$ allmählich H_2O entzieht (Müller-Erzbach, B. **11**. 409). Nach Bineau (C. r. **41**. 509) löst sich 1 Thl. NaOH in 0,47 Thln. H_2O. Die Lsg., Natronlauge, ist farblos, ätzend und zeigt das chemische Verhalten der Kalilauge. Das SG. ist nach Schiff (A. **107**. 300) und Gerlach (Fr. **8**. 279) für verschiedene Prozentgehalte bei 15°:

Proz.	Na_2O	NaOH	Proz.	Na_2O	NaOH
1	1,015	1,012	31	1,438	1,343
2	1,020	1,023	32	1,450	1,351
3	1,043	1,035	33	1,462	1,363
4	1,058	1,046	34	1,475	1,374
5	1,074	1,059	35	1,488	1,384
6	1,089	1,070	36	1,500	1,395
7	1,104	1,081	37	1,515	1,405
8	1,119	1,092	38	1,530	1,415
9	1,132	1,103	39	1,543	1,426
10	1,145	1,115	40	1,558	1,437
11	1,160	1,126	41	1,570	1,447
12	1,175	1,137	42	1,583	1.456
13	1,190	1,148	43	1,597	1,468
14	1,203	1,159	44	1,610	1.478
15	1,219	1,170	45	1,623	1,488
16	1,233	1,181	46	1,637	1,499
17	1,245	1,192	47	1,650	1,508
18	1,258	1,202	48	1,663	1,519
19	1,270	1,213	49	1,678	1,529
20	1,285	1,225	50	1,690	1.540
21	1,300	1,236	51	1,705	1,550
22	1,315	1,247	52	1,719	1,560
23	1,329	1,258	53	1,730	1,570
24	1,341	1,269	54	1,745	1,580
25	1,355	1,279	55	1,760	1,591
26	1,369	1,290	56	1,770	1,601
27	1,381	1,300	57	1,785	1,611
28	1.395	1.310	58	1,800	1,622
29	1,410	1.321	59	1.815	1,633
30	1,422	1.332	60	1.830	1,643

Bestimmungen von Pickering (Phil. Mag. [2] **37**. 359; Ch. C. **1894**. [1] 853) bei 15°:

Prozentgehalt an NaOH	SG.	Prozentgehalt an NaOH	SG.	Prozentgehalt an NaOH	SG.
0	0,99918	17	1,18871	34	1,37345
1	1,01061	18	1,19978	35	1,38381
2	1,02192	19	1,21086	36	1,39409
3	1,03311	20	1,22193	37	1,40428
4	1,04432	21	1,23306	38	1,41436
5	1,05546	22	1,24412	39	1,42435
6	1,06660	23	1,25513	40	1,43430
7	1,07773	24	1,26609	41	1,44416
8	1,08886	25	1,27706	42	1,45393
9	1,09997	26	1,28799	43	1,46362
10	1,11107	27	1,29888	44	1,47325
11	1,12216	28	1,30971	45	1,48285
12	1,13325	29	1,32050	46	1,49241
13	1,14435	30	1,33121	47	1,50193
14	1,15545	31	1,34188	48	1,51141
15	1,16654	32	1,35247	49	1,52087
16	1,17762	33	1,36299	50	1,53028

Die Aenderungen der Dichte mit T. und Konzentration lassen sich nach Mac Gregor (Ch. N. **62**. 223; Ch. C. **1890**. 2, 939) durch die Gleichung: $D_t = d_t + 0{,}0145630\,p$ wiedergeben, wo D_t die Dichte mit dem Prozentgehalt p bei der T. t, d_t = Dichte des reinen H_2O bei t°. Sied. einer Natronlauge vom SG. 1,5 (mit 36,8 Na_2O) 130° nach Dalton. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaOH in 100 g H_2O 0,905°, Mol. Gefrierpunktserniedrigung demnach 36,2 (Raoult, C. r. **97**. 941; Ch. C. **1883**. 785). Auch in Alk. lösl. Natronlauge absorbirt unter gleichen Umständen ebensoviel NH_3 wie Kalilauge (Raoult, A. ch. [5] **1**. 268).

Natronlauge setzt unterhalb 0° das Hydrat **2NaOH + 7H₂O** ab. Die Krystallisation beginnt bei um so niederer T., je stärker die Konzentration der Lauge (Lindroth, Bl. [2] **17**. 448), am besten eignet sich eine Lauge vom SG. 1,365, aus der sich bei —8° Kryst. abscheiden, die auch aus unreinen Lsgn. rein erhalten werden. Säulen oder Tafeln des monoklinen Systems (G. Rose, P. A. **119**. 171), die bei 6° schmelzen und dabei eine Natronlauge vom SG. 1,405 geben. Neben Vitriolöl verlieren die Kryst. langsam $4H_2O$, an feuchter Luft ziehen sie H_2O und CO_2 an; in H_2O lösen sie sich unter Wärmeabsorption (Hermes, P. A. **119**. 170; J. **1863**. 178; B. 3. 122; J. **1870**. 302).

$2NaOH + 3H_2O$, aus dem vorigen erhalten, hat ein SG. von 1,829 bei 19,5° (bezogen auf H_2O von 4°) (Gerlach, Ch. C. **1886**. 786). Vergl. Maumené (C. r. **99**. 631; Ch. C. **1884**. 916). Für 1 g des Hydrats $2NaOH + 3H_2O$ in 100 g H_2O ist die Gefrierpunktserniedrigung 0,509°, letztere ist nicht proportional der Menge des gelösten H_2O-freien Hydrats (Rüdorff, P. A. **116**. 55; J. **1862**. 20). Nach de Coppet (A. ch. [4] **24**. 551) ist deswegen die Existenz noch anderer Hydrate mit grösserem H_2O-Gehalte in der Lsg. anzunehmen (vergl. unten). Ferner wurden

aus der wässerigen Lsg. von NaOH die Hydrate $NaOH + 4H_2O$ und $NaOH + 6H_2O$ dargestellt (Göttig, J. pr. 143. 560). Aus alkoholischer Lsg. erhielt Göttig (l. c.)

$NaOH + 2H_2O$. Beim vorsichtigen Erhitzen einer konz. Lsg. von NaOH in hochprozentigem Alk. scheiden sich langsam Krystallnadeln von inkonstanter Zusammensetzung ab, die bei weiterem Erhitzen verschwinden, bei 100° aber wieder anschiessen und dann die angegebene Zusammensetzung besitzen. In Berührung mit H_2O verhalten sie sich wie dasselbe Hydrat von KOH. Das Hydrat entsteht auch beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen NaOH-Lsg. über H_2SO_4. S. 12,5° (Pickering). Nicht sehr hygroskopisch, zieht aber schnell CO_2 an und gibt über H_2SO_4 und $CaCl_2$ allmählich etwas H_2O ab. Bis 120° geht die Hälfte des Krystallwassers fort, bei 220° ist fast alles H_2O entwichen.

$3NaOH + 4H_2O$ bildet sich nach Cripps (Pharm. Journ. **1884**. 833), wenn man NaOH mit wenig H_2O digerirt und auf 40° erkalten lässt; es schiessen dann lange Krystallnadeln der genannten Zusammensetzung an. S. 60°.

Nach Pickering (Soc. **63**. 890; Ch. N. **67**. 249; Ch. C. **1893**. [2] 12) existiren noch die Hydrate:

$NaOH + H_2O$, S. 64,3°.
$NaOH + 3,11H_2O$, S. 2,7°.
$NaOH + 3,5H_2O$, S. 15,5°.
$NaOH + 4H_2O$, S. 7,6 und —1,7° (zwei Modifikationen).
$NaOH + 5H_2O$, S. —12,2°.
$NaOH + 7H_2O$, S. —23,5°.

Wärmetönung bei der Bildung von NaOH aus den Elementen +101870 cal., aus Na_2,O,H_2O +135380 cal., Lösungswärme +9940 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 229). Nach Berthelot (A. ch. [5] **4**. 43, 521; B. **6**. 623, 625) ist die Lösungswärme (beim Lösen in viel H_2O) +9780 cal., für $NaOH + 0,76H_2O$ = + 7310 cal. Die Wärmetönung beim Verdünnen der NaOH-Lsg. ($NaOH + nH_2O$) wird bis zu $n = 5,6$ durch die Formel $A = \frac{23}{n^2}$ ausgedrückt. Für Werthe von n zwischen 5,6 und 18,4 muss man eine Korrektion von —0,60 anbringen, für Lsgn. mit mehr als 18,4 H_2O ist der genannten Formel das Glied $-\frac{23}{2n}$ zu addiren (die Mol.-Volumina der NaOH-Lsgn. nehmen mit steigender Verdünnung ab; die Grenze der Kontraktion liegt jenseits $200H_2O$). Berthelot leitet aus diesem Verhalten die Existenz mehrerer Hydrate von NaOH in der Lsg. ab, die wahrscheinlich theilweise im dissociirten Zustande sich befinden (vergl. KOH). Sabatier (A. ch. [5] **22**. 43) zeigte, dass die Lösungswärme mit steigender Verdünnung abnimmt und für das Zusammensetzungsverhältniss 1 Mol. NaOH auf 7,1 Mol. $H_2O = 0$ wird. Für die folgenden Konzentrationsgrade ist sie negativ und zwar zuerst (bis $NaOH + 14,1H_2O$) mit wachsenden absoluten Werthen (Maximum —0,2 Cal.), weiterhin mit stetig abnehmenden; für $NaOH + 200H_2O$ ist die Wärmetönung wieder =0 (vergl. Berthelot, A. ch. [5] **4**. 43).

In den gewöhnlichen Zersetzungen und Reaktionen stimmt NaOH mit KOH überein.

Verwendung. NaOH leistet im Allgemeinen die gleichen Dienste wie KOH und wird diesem wegen seines billigen Preises meistens vorgezogen. Insbesondere findet es zur Fabrikation von Seife Anwendung.

Natriumsuperoxyd.

Na_2O_2; MG. 77,91; 100 Thle. enthalten 59,04 Na, 40,96 O.

Na_2O_2 entsteht beim Verbrennen des Metalls in trockener Luft oder O (auf einem mit NaCl überzogenen Platin- oder Silberblech oder auf einer Unterlage von Al) (Castner, Ch. Soc. Ind. **11.** 1015; Ch. C. **1893.** [1] 630); es verbrennt dann unter ähnlichen Erscheinungen wie K): ferner beim Glühen von Na_2O oder NaOH in Berührung mit Luft oder O, auch beim Glühen von $NaNO_3$ (Gay-Lussac und Thénard). Bei der technischen Darstellung beschickt man ein weites, eisernes, in einem Flammenofen liegendes Rohr mit Na und leitet trockene, CO_2-freie Luft hindurch. Man lässt die Oxydation nur allmählich vor sich gehen und die T. nicht über 300° steigen (Prud'homme, Mon. scientif. [4] 6. II. 869; Ch. C. **1893.** [1] 199).

Rein weiss, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdend (Harcourt, Soc. 15. 276; J. **1861.** 169), nach Gay-Lussac schmutzig gelb, schwieriger schmelzbar als NaOH und Nichtleiter der Elektrizität. Zersetzt sich in der Hitze nicht, greift aber auch schwieriger oxydirbare Stoffe leicht an, z. B. Ag, S, J (mit dem es eine nicht schmelzbare Masse, wahrscheinlich NaJ und $NaJO_3$ bildet), ferner Kohle, Sn, P, SO_2 (womit Na_2S und Na_2SO_4 entstehen). Absorbirt CO und CO_2 unter Bildung von Na_2CO_3, auch N_2O und NO, wobei $NaNO_3$ resp. $NaNO_2$ entsteht (Harcourt). Na_2O_2 wirkt wie H_2O_2 theils reduzirend, theils oxydirend. Es reduzirt Ag-, Hg- und Au-Salze unter Entwickelung von O, $PtCl_4$ erst nach Zusatz eines Ag-Salzes; dagegen oxydirt es die Oxydulsalze von Mn, Fe und Co zu Oxydsalzen, die Oxyde von Cr, U und Bi zu Säuren (Poleck, B. **27.** 1051). Die Einwirkung von NH_3 verläuft im wesentlichen nach: $2NH_3 + 3Na_2O_2 = 2N + 6NaOH$; daneben wird etwas Nitrat und Nitrit gebildet (Michel und Grandmougin, B. **26.** 2565; Ch. C. **1893.** [2] 1080). In der Kälte mit Alk. und konz. HCl behandelt, bildet Na_2O_2 ein Krystallpulver, das beim gelinden Erwärmen O abgibt, in kaltem H_2O sich zu einer stark alkalischen Flüss. löst, die $KMnO_4$ unter Entwickelung von O reduzirt. Die Lsg. von Na_2O_2 in Essigsäure scheidet einen krystallinischen Körper ab, dessen Lsg. in kaltem H_2O neutral reagirt. Dieser Körper wird als eine Verbindung der Essigsäure mit einem Hydrat des Superoxyds, NaO(OH) aufgefasst (Tafel, B. **27.** 816; Ch. C. **1894.** [1] 855). An der Luft zerfliesst Na_2O_2 langsam und bildet ein Hydrat des Aetznatrons: $2NaOH + H_2O$ unter Entwickelung von O. Mit H_2O zersetzt es sich theilweise unter starker Erhitzung in NaOH und H_2O_2; beim Erwärmen zerfällt letzteres grösstentheils in H_2O und O (Schönbein, J. pr. **77.** 265). Wird die Lsg. über H_2SO_4 verdunstet, so vereinigt sich H_2O_2 wieder mit NaOH und es kryst. $Na_2O_2 + 8H_2O$ in Tafeln, die über H_2SO_4 $6H_2O$ abgeben (Harcourt, Soc. **14.** 279 l. c.). Dasselbe Hydrat entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von H_2O_2 (von 3 bis 4%) und von NaOH (10%)

oder Hinzufügen des anderthalb- bis zweifachen Volumens absoluten Alk. zu dem Gemische beider (Schöne, A. **193**. 241). Fairlie (Soc. 1877. **1**. 125) erhielt es auf letztere Weise in Kryst. Das Hydrat zersetzt sich schon bei gewöhnlicher T. allmählich, schneller beim Erhitzen. Bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von H_2O_2 ($3^1/_2$ H_2O_2 auf NaOH) kryst. $Na_2H_4O_6 + 4H_2O$ [$= Na_2O_2(OH)_4 + 4H_2O$], das sich in H_2O oder verd. Säuren ohne Gasentwickelung löst und bei T. unter 50^0 $4H_2O$ verliert, ohne eine andere Zersetzung zu erleiden (Schöne). Carrington Bolton (Ch. N. **53**. 289; Ch. C. **1886**. 661) will das dem Kaliumsuperoxyd K_2O_4 entsprechende Na_2O_4 auf die bei ersterem angegebene Weise dargestellt haben. Das Hydrat von Schöne wäre dann als eine diesem Oxyd entsprechende Hydroxylverbindung aufzufassen. Na_2O_2 ist neuerdings als Bleichmittel empfohlen worden (Prud'homme, Mon. scient. [4] **6**. 495; Ch. C. **1892**. [2] 349; Castner, Ch. Soc. Ind. **12**. 603; Ch. C. **1893**. [2] 959).

Natrium und Chlor.

Natriumsubchlorid Na_2Cl. Entsteht auf gleiche Weise wie K_2Cl als graublaue Masse (H. Rose, Bunsen). Löst sich in H_2O unter Entwickelung von H: $Na_2Cl + H_2O = NaCl + NaOH + H$.

Natriumchlorid.

Chlornatrium, Kochsalz, Halit.

NaCl; MG. 58,365; 100 Thle. enthalten 39,40 Na, 60,60 Cl.

Vorkommen. In festem Zustande in ausgedehnten Lagern als Steinsalz, namentlich im Muschelkalk und Flötzgebirge, häufig begleitet von Anhydrit, Gips, Thon und Sandstein; in solchen Lagern nehmen auch die Salzwasser und Salzquellen, die Salzsoolen, ihren Ursprung. NaCl ist in jedem Meerwasser enthalten, wenn auch der Gehalt desselben an diesem Salz stark variirt. In einigen Landseen (Eltonsee, Todtes Meer etc.) steigt der NaCl-Gehalt des Wassers bis über 30%.

Die Gesammtmenge der im Wasser einiger Meere und Seen gelösten festen, bei 100° getrockneten Bestandtheile ist folgende:

Ostsee	0,5			%	(Forchammer)
Kaspisches Meer	0,6	bis	1,62	„	„
Schwarzes Meer	1,58	„	1,77	„	„
Nordsee	3,0	„	3,5	„	„
Atlantischer Ozean	3,5	„	3,6	„	„
Stiller Ozean	3,2	„	3,5	„	„
Mittelländisches Meer	3,3	„	3,8	„	„
Rothes Meer	4,3	„	4,5	„	„
Todtes Meer	22,3	„	23,0	„	„
Salzsee von Utah	13,67	„		„	(Basset)
Salzsee von Katwel	31,33	„		„	(Pappe)

Zusammensetzung von Meerwasser.

	Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee nach Pfaff	Nordsee, Durchschnitt von sieben Stellen	Atlantischer Ozean, Durchschnitt von drei Stellen	Stiller Ozean, Mittel nach Bibra	Mittelländisches Meer, Durchschnitt von drei Stellen	Todtes Meer, Durchschnitt von fünf Stellen
Dichte		1,016	1,016	1,026	1,028	1,026	1,026	
Feste Salzmasse, Prozent	0,63	1,77	1,77	3,31	3,63	3,50	3,37	22,30
Wasser, Prozent	99,37	98,23	98,23	96,69	96,37	96,50	96,63	77,70
Die feste Salzmasse enthält Prozent:								
Chlornatrium	58,25	79,39	84,70	78,04	77,03	73,96	77,07	36,55
Chlorkalium	1,27	1,07	—	2,09	3,89	—	2,48	4,57
Chlorcalcium	—	—	—	0,20	—	—	—	11,38
Chlormagnesium	10,00	7,38	9,73	8,81	7,86	13,19	8,76	45,20
Bromnatrium	—	0,03	—	0,28	1,30	1,01	0,49	0,85
Brommagnesium						—		
Calciumsulfat	7,78	0,60	0,13	3,82	4,63	4,63	2,76	0,45
Magnesiumsulfat	19,68	8,32	4,96	6,58	5,29	3,18	8,34	—
Kaliumsulfat	—	—	—	—	—	3,85	—	—
Calciumkarbonat	3,02	3,21	0,40	0,18	—	—	0,10	—
Magnesiumkarbonat . .			0,08					
Stickstoff und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—	—	—	1,00

Auch Au und Ag ist im Meerwasser nachgewiesen worden.

Zusammensetzung von Steinsalz.

	Deutschland								Spanien
	Stassfurt [1]		Inowrazlaw [3]	Schwäbisch-Hall [4]	Berchtesgaden [5]		Vic [5]		Cardona [5]
					weiss	gelb	hellgrau	grau	
Chlornatrium .	94,57	97,55 [2]	96,439	99,63	99,85	99,92	97,80	90,30	97,871
Chlorkalium .	—	—	—	0,09	Spur	—	—	—	—
Chlorcalcium .	—	—	—	0,28	Spur	—	—	5,00	0,138
Chlormagnesium	0,97	—	—	—	0,15	0,07	—	—	0,138
Natriumsulfat .	—	0,43	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat .	—	—	—	—	—	—	—	2,00	—
Calciumsulfat .	0,89	1,01	0,821	—	—	—	0,30	—	0,880
Magnesiumsulfat	—	0,23	0,069	—	—	—	—	—	—
Unlösliches . .	3,25	—	2,533	—	—	—	1,90	—	0,850
Wasser	0,22	0,30	0,138	—	—	—	—	0,70	0,123
	99,90	99,52	100,000	100,00	100,00	99,99	100,00	98,00	100,000

[1]) Würtz II. 2. 1511. — [2]) Ochsenius. — [3]) Jurisch. — [4]) Bischof.
[5]) Wagner und Gauthier.

	Oesterreich					Frankreich		England	
	Wieliczka[1]			Hall in Tirol[2]	Hallstatt[3] (Knistersalz)	Dombasle-Varangéville[4]		Northwich[5]	Cheshire[6]
	Grünsalz		Szybiker Salz						
Chlornatrium .	90,23	92,017	97,901	91,78	98,14	93,836	91,48	98,047	98,30
Chlorcalcium .	—	—	—	—	—	0,048	1,82	0,130	—
Chlormagnesium	0,45	—	—	0,09	—	0,093	—	0,166	0,05
Natriumsulfat .	—	0,059	0,039	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat .	1,35	—	—	1,35	—	—	—	—	—
Calciumsulfat .	0,72	1,506	1,010	1,19	1,86	3,070	3,25	0,408	1,65
Magnesiumsulfat	0,61	0,030	0,052	1,21	—	—	—	—	—
Unlösliches . .	5,88	4,974	0,719	2,49	—	2,740	2,52	1,050	—
Organische Substanz . .	—	0,346	0,048	—	—	—	—	—	—
Wasser	0,86	1,068	0,231	1,89	—	0,200	1,14	0,199	—
	100,10	100,000	100,000	100,00	100,00	100,017	100,21	100,000	100,00

[1]) Stolba; Jurisch. — [2]) Stolba. — [3]) Bischof. — [4]) Wagner und Gauthier; Huet. — [5]) Wagner und Gauthier. — [6]) Würtz.

Vollständige Analysen von Meer- und Seewassern sind ausgeführt worden von Frankland und Armstrong (Rivers Pollution Commission, 6. Bericht, London 1874), von Forchammer, Struve und Göbel, Calamai, Usiglio, Bibra, Basset, Pappe und Richmond, Kühl u. A. Siehe Sorel in Frémy's Encycl. 5. 357; Lunge und Naville, 2. 28; E. Pfeiffer, Kaliindustrie **1887**. 51; F. Fischer, Technol. S. 387.

Bildung. Na wird von trockenem Cl auch bei Schmelz-T. nicht angegriffen (Wanklyn, Ch. N. **20**. 271; J. **1869**. 252) und behält bei bedeutender Kälte (—80°) selbst in flüssigem Cl seinen Glanz (Donny und Mareska, C. r. **20**. 817; A. **56**. 160). Trockenes HCl wirkt erst nach Wochen ein unter Bildung eines violettgrauen Ueberzuges (Cohen, C. N. **54**. 17; Ch. C. **1887**. 55). Vergl. die Eigenschaften des Metalls.

Darstellung. Sehr reines NaCl erhält man durch Neutralisation von HCl mit reinem Na_2CO_3 und Verdampfen der Lsg. Das aus den natürlichen Vorkommen gewonnene NaCl ist indessen für alle technischen Verwendungen und als Speisesalz vollkommen brauchbar. Das Steinsalz kann für viele technische Zwecke ohne weitere Reinigung verwendet werden; sind Beimengungen, wie Thon, Anhydrit etc. abzuscheiden, so wird es zu einer Soole gelöst, die man in gleicher Weise wie die natürlichen Soolen verarbeitet. Die letzteren enthalten ausser NaCl auch beträchtliche Mengen von K-, Ca-, Mg-Salzen, an Cl und SO_4 gebunden, ferner Fe_2O_3, SiO_2, CO_2, organische Substanz, in sehr geringer Menge Phosphorsäure, Br, J, sicher auch Cs, Rb, Tl. Man trennt die Verunreinigungen von dem NaCl durch Kryst. während eines Siedeprozesses, der so geleitet wird, dass vor dem Krystallisiren des NaCl ein Theil der anderen Salze (die schwerer lösl.) als Schaum und Pfannenstein (besonders ein Doppelsalz von Na_2SO_4 und $CaSO_4$)

Zusammensetzung von Soolquellen.

	Hinüber	Heine						Zwinger	Heine	Liebig			Pfannkuch
	Lüneburg	Halle, Gutjahrbrunnen	Schönebeck	Dürrenberg	Halle, Hackebrunnen	Kösen Obere Quelle	Kösen Untere Quelle	Nauheim	Artern	Soden	Kreuznach	Salzhausen	Rodenberg
Chlornatrium	24,665	17,718	10,404	7,539	7,356	4,343	2,741	2,506	2,449	1,475	1,415	0,943	0,633
Chlorkalium	—	0,166	—	—	0,162	—	—	Spur	—	0,037	0,006	0,009	—
Chlorcalcium	—	0,134	—	—	0,172	—	—	0,203	—	—	0,261	—	—
Chlormagnesium	0,127	0,403	0,073	0,125	0,467	—	—	0,085	0,061	—	0,023	0,080	—
Kaliumsulfat	0,038	—	0,148	0,083	—	0,031	0,030	—	0,053	—	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—	0,028	0,141	—	—	—	—	—	0,036
Calciumsulfat	0,341	0,466	0,284	0,568	0,266	0,438	0,334	0,005	0,429	0,011	—	0,080	0,222
Magnesiumsulfat	0,245	—	0,130	0,054	—	0,103	0,076	—	0,009	—	—	—	—
Calciumkarbonat	0,007	—	0,049	0,013	—	0,014	0,021	0,150	0,005	0,126	0,003	0,057	0,018
Magnesiumkarbonat	—	—	0,006	0,002	—	—	—	0,048	—	0,024	0,001	—	—
Eisenoxydulkarbonat	0,004	—	0,003	—	—	—	—	0,004	—	0,004	0,005	0,001	—
Eisenoxyd	—	—	—	0,001	—	0,001	0,001	—	—	—	—	—	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,001	—	—
Kieselsäure	0,003	—	0,002	0,002	—	—	—	0,007	—	0,004	0,013	0,001	—
Organische Substanz	—	—	0,001	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Verdampfungsrückstand	25,427	18,890	11,100	8,387	8,423	4,958	3,344	3,008	3,006	1,681	1,728	1,171	0,909
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	0,162	—	0,211	—	0,027	—
Wasser	74,573	81,110	88,900	91,613	91,577	95,042	96,656	96,830	96,994	98,108	98,272	98,802	99,091

ausgeschieden wird (Stören) und die übrigen Verunreinigungen während der Krystallisation von NaCl in der Mutterlauge bleiben (Soggen). Das so gewonnene NaCl ist noch gelblich gefärbt und wird zur Reinigung mit Siedesoole ausgewaschen. Zur Mutterlauge gibt man neue Soole und wiederholt den Prozess. Schwache Soolen werden in Gradirwerken konz., in denen die Soole durch hohe Schichten von Schwarzdornzweigen in Tropfen herabrieselt, wegen der bedeutenden Oberflächenvergrösserung verdunstet dann das Wasser schnell. Gleichzeitig findet eine chemische Veränderung der Lsg. statt, und an den Zweigen setzen sich weisse Krusten ab, der Dornstein, wesentlich aus $CaCO_3$, Eisenoxydhydrat und namentlich Gips bestehend. Wird der Soole ein Salz zugesetzt, das löslicher als NaCl und zugleich unschädlich ist (am besten $CaCl_2$), so fällt in der Hitze und bei geeigneter Konzentration NaCl aus. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge wird das Verfahren wiederholt (Hazlehurst, B. 18. 418c). Aus dem Meerwasser gewinnt man NaCl durch zweckmässig geleitete natürliche Verdunstung. Wenn die Konzentration = 25° Bé., sind $CaCO_3$ und $CaSO_4$ vollkommen abgeschieden (die Löslichkeit von $CaSO_4$ ist in einer Lsg. von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ bedeutend vermindert), darauf beginnt die Krystallisation von NaCl, dessen letzte Antheile oft Mg-Salze enthalten; man treibt deswegen die Konzentration nicht weiter als bis 30° Bé.

Zusammensetzung von Sudsalzen.

	Schönebeck [1]		Halle [1]	Dürrenberg [1]	Sulz in Mecklenburg [2]		Friedrichshall [2]	Rottenmünster [2]	Schwäbisch-Hall [2]	Dieuze [2]
	weiss	gelb	Mittelsalz	Mittelsalz	Buttersalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Mittelsalz	Feinsalz	Mittelsalz
Chlornatrium	95,042	90,605	96,28	96,061	93,79	90,75	92,19	96,31	98,900	90,50
Chlorkalium	—	—	—	—	0,89	1,00	—	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	0,26	0,99	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,080	1,812	0,21	0,213	0,14	0,60	—	—	—	—
Kaliumsulfat	0,414	1,731	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriumsulfat	—	—	—	—	—	—	0,01	0,07	0,005	1,50
Calciumsulfat	0,732	0,440	0,03	1,277	1,44	0,59	0,82	1,73	0,490	—
Magnesiumsulfat . . .	0,471	1,352	0,09	0,279	—	—	—	—	—	0,40
Calciumkarbonat	—	—	—	—	—	—	—	0,08	—	—
Magnesiumkarbonat .	—	—	0,02	—	—	—	—	—	0,005	—
Unlösliches .	—	—	0,02	0,015	—	—	—	—	—	0,60
Wasser . . .	2,901	4,060	1,90	2,115	3,48	6,07	6,97	1,82	0,600	7,00
	99,640	100,000	98,55	99,960	100,00	100,00	99,99	100,01	100,000	100,00

[1]) Heine. — [2]) Aus Lunge und Naville 2. 59 und aus Frémy, Encycl. 5. 408 entlehnt.

Zur Reinigung des gewöhnlichen NaCl versetzt man die heisse Lsg. desselben mit Na_2CO_3, neutralisirt überschüssiges Natron mit HCl und

lässt erkalten. Die Mg- und Ca-Salze fallen sofort als Karbonate nieder; aus der Lsg. kryst. allein NaCl (Fuchs, Kastn. 7. 409; Wittstein, Rep. Pharm. 65. 361). NaCl ist in konz. HCl fast unlösl. und fällt beim Sättigen seiner Lsg. mit HCl sehr rein in kleinen Kryst. (Stas, Atomg. u. Proport. 270; Roscoe-Schorlemmer II. 1879. 93).

Eigenschaften. Glasartig durchsichtige oder durchscheinende trübe Würfel; an der Oberfläche der verdunstenden Flüss. kryst. dieselben zu vierseitigen, innen hohlen und treppenförmigen Pyramiden zusammen. Würfel von trüber Farbe entstehen an der Oberfläche von Lsgn., die durchsichtigen am Boden des Gefässes (Fr. Mohr, P. A. 135. 667; Ch. C. 1871. 270). In anderen Formen des regulären Systems tritt NaCl nur gelegentlich auf; bei Gegenwart von Harnstoff, Borsäure, Aetznatron etc. kryst. es in Octaëdern; einmal sind Hexakisoctaëder beobachtet (Knop, A. 127. 68; J. 1863. 179; Gmelin-Kraut II. 1. 215), die übrigen Formen des regulären Systems bei Krystallisationen neben weinsauren Antimonoxydsalzen (Traube, Jahrb. f. Min. 1892. II. 163). Härte 2,5. Steinsalz ist zuweilen intensiv blau gefärbt; nach Wittgen und Precht (B. 16. 1454) liegt hier eine optische Erscheinung vor; die Anwesenheit von Na_2Cl ist jedenfalls ausgeschlossen. NaCl schmilzt in Rothglühhitze (772 oder 776°) (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273), 851° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079) und beginnt schon bei dieser T. zu verdampfen (H. Rose, P. A. 31. 133; Mitscherlich, J. pr. 83. 485; Mulder, Fr. 6. 217). Das schnell kryst. NaCl schliesst H_2O ein und verknistert daher beim Erhitzen. Nach dem Schmelzen erstarrt unreines NaCl krystallisch, reines mit ebener Oberfläche und glänzendem Bruch (Karsten). Reagirt neutral und schmeckt rein salzig. SG. nach:

Quincke	Schröder	Deville	Stolba
2,16 bei 0°	2,157 bez. auf H_2O von 3,9°	2,204	2,162 bei 16°

Clarke (Const. of nat. P. I. 1873/76)	Retgers (Ch. C. 1889. I. 737)
2,05 bis 2,15	2,167 bei 17°

nach dem Schmelzen, wenn rasch abgekühlt, 2,125, wenn langsam, 2,150 (Stas), beim S. 1,612 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). SG. von kryst. Steinsalz: nach Hunt 2,135; Deville (C. r. 40. 769; J. 1855. 14) 2,195, bez. auf H_2O von 4°, Rüdorff (B. 12. 151) 2,137, bei vielen anderen Bestimmungen differiren die Werthe zwischen 2,145 und 2,24.

In reinem Zustande ist NaCl schwach hygroskopisch (Stas); es nimmt an feuchter Luft 0,5 bis 0,6% H_2O auf; ebenso verhält sich die ges. Lsg. (Fehling). Dagegen ändert geglühtes NaCl an feuchter Luft sein Gewicht nicht (Karsten, Salinenkunde 1874. [2] 38).

Löslichkeit in 100 Thln. H_2O.

Raupenstrauch (A. W. 92. [2] 470)			
1. Methode		2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0,5	35,575	0,5	35,610
4,1	35,646	0,7	35,637
9,0	35,651	4,2	35,607
17,6	35,750	10,5	35,699
44,5	36,506	35,6	36,251
55,7	36,887	65,2	37,292
69,2	37,503		

Löslichkeitsgleichung
(aus den nach der ersten Methode gefundenen Zahlen berechnet):
$S = 35,575 + 0,0088588\,(t-0,5) + 0,00027955\,(t-0,5)^2$.

de Coppet (A. ch. [5] 30. 426)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
—14,0	32,5	38,55	36,52
—13,8	32,15	44,75	36,64
—6,25	34,22	52,5	37,04
—5,95	34,17	55,0	36,99
0,0	35,6	59,75	37,31
3,6	35,79	71,3	37,96
5,3	35,94	74,45	37,96
14,45	35,94	82,05	38,41
15,6	35,76	86,7	38,47
20,85	35,63	93,65	38,90
25,45	35,90	101,7	40,76

Löslichkeitsgleichung:
$S = 34,359 + 0,0527\,t$, gilt bis $t = 20$.

Andreä (J. pr. 137. 465)			
1. Methode		2. Methode	
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
Aus Na_2CO_3 dargestellt			
0,1	35,624	0,0	35,633
3,78	35,625	4,8	35,622
10,2	35,677	10,8	35,682
40,3	36,323		
59,1	37,010		
Aus Steinsalz			
10,2	35,680	4,6	35,645
21,7	35,840	10,1	35,712
28,85	36,008	22,0	35,865
40,3	36,303	28,9	35,986
49,6	36,633	30,8	36,060
60,2	37,072	40,0	36,325
72,0	37,593	39,6	36,320
		49,64	36,670
		60,07	37,046
		72,05	37,598
		80,9	38,050

Löslichkeitsgleichung:
$S = 35,63 + 0,007889\,(t-4) + 0,0003113\,(t-4)^2$.

Frühere Untersuchungen: Gay-Lussac (A. ch. **11**. 310), Unger (J. pr. **8**. 285), Kopp (A. **34**. 260), Fehling (A. **77**. 382; J. **1851**. 334), Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 37), Nordenskjöld (P. A. **136**. 315), Poggiale (A. ch. [3] **8**. 469), Möller (P. A. **117**. 386; J. **1862**. 11). Löslichkeitsgleichungen berechneten noch Nordenskjöld: $\text{Log } S = -0,4484 + 0,0105 \left(\frac{t}{100}\right) + 0,0319 \left(\frac{t}{100}\right)^2$, Kopp: $S = 35,48 + 0,024748t - 0,0001000t^2 + 0,0000026555t^3$ (Gay-Lussac, Karsten).

Durch bedeutenden Druck (20 und 40 Atmosphären) wird die Löslichkeit erhöht (Möller).

SG. von NaCl-Lsgn. bei 15° und dem Prozentgehalt:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,0073	1,0145	1,0217	1,0290	1,0362	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659
10	11	12	13	14	15	16	17	18
1,0734	1,0810	1,0886	1,0962	1,1038	1,1115	1,1194	1,1273	1,1352
19	20	21	22	23	24	25	26	
1,1432	1,1511	1,1593	1,1676	1,1758	1,1840	1,1923	1,2010	

(Gerlach, Fr. 8. 279),

andere Bestimmungen von Andreae (J. pr. 138. 312), Francoeur, Berthelot (B. 6. 1313) etc. (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 208), Karsten (Karsten's und v. Dechen's Arch. f. Miner. u. Hüttenkunde 20. 3; daselbst auch Untersuchungen über die anderen physik. Eigenschaften der Lsgn.), Kremers (P. A. 95. 110; J. 1855. 294), Schiff (A. 108. 326; J. 1858. 37). Die Abhängigkeit des Vol. einer bei t° ges. Lsg. von der T. wird nach Andreae (J. pr. 138. 305) durch die Gleichung: $V_{t'} = V_t(1 + 0{,}0004444[t'-t] + 0{,}000000978[t'-t]^2)$ wiedergegeben; die Aenderung der D. durch die Gleichung: $D' = D - 0{,}000434(t'-t) + 0{,}00000017(t'-t)^2$. Die Ausdehnung durch Erwärmen erfolgt in einem mit dem Salzgehalt steigenden Grade (Karsten l. c.), siehe auch Marignac (A. ph. nat. [N. P.] 39. 217; A. Suppl. 8. 335). Ueber die Kompressibilität von NaCl-Lsgn. siehe Schumann (P. A. [2] 31. 14; B. 20. 275c), vergl. auch Röntgen und Schneider (P. A. [2] 31. 1000; B. 20. 496c). Sied. der Lsgn. (Karsten):

%	5	10	15	20	25	26	27	28	29
T.	101,1	102,38	103,83	105,46	107,27	107,65	108,4	108,43	103,83

Sied. der ges. Lsg. 109° (Kremers), 109,6° (Droop Richmond):

%	7,6	11,0	14,9	16,1	18,8	22,3	24,0	26,0	28,7
T.	102,2	103,0	104,2	104,8	106,1	107,1	107,7	108,7	109,5

(Droop Richmond, Analyst. 18. 142; Ch. C. 1893. [2] 138. Ueber Sied. übersättigter Lsgn. siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 208).

Aus den Lsgn. von NaCl entstehen nur gelegentlich kryst. Hydrate. Bevan (Ch. N. 35. 17; Ch. C. 1877. 243) erhielt aus der Lsg. von NaCl in heissem HCl (in welchem NaCl etwas lösl.) beim Abkühlen lange Krystallnadeln mit 5,48% H_2O, die bald in Würfel von gewöhnlichem wasserfreien NaCl zerfielen. Eine wässerige Lsg. der Zusammensetzung $NaCl + 10H_2O$ erstarrt bei —23° zu einer festen Masse von genau der gleichen Zusammensetzung (Guthrie, Phil. Mag. 1875. 1; Mendelejeff, B. 8. 540). Am leichtesten entsteht das Hydrat $NaCl + 2H_2O$ aus der ges. Lsg. bei —10° (Lowitz, Cr. A. 1793 [1] 314; Fuchs, K. Arch. 7. 407) oder bei —5° (Nölle, A. 2. 93). Auch bei gewöhnlicher T. kryst. aus der durch Verdunsten konz. Lsg. kleine Tafeln dieses Hydrats, die sich aber schnell in Würfel des H_2O-freien Salzes umwandeln (Ehrenberg, P. A. 36. 240; Frankenheim, P. A. 37. 638). Nach Mitscherlich (P. A. 17. 385) kommt dieses Hydrat in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen vor, die mit den entsprechenden Hydraten von NaBr und NaJ isomorph sind. Die Kryst. verwittern an der Luft oberhalb —10° und zerfliessen bei 0°;

durch die geringste Erschütterung werden sie undurchsichtig und lassen dann die Zusammensetzung aus kleinen Würfeln erkennen (Marx, Schw. J. 49. 161; vergl. de Coppet, C. r. 74. 328; Bl. [2] 17. 201).

Der Gefrierpunkt verd. Lsgn. (höchstens 10 g auf 100 g H_2O) ist von der Konzentration abhängig und erniedrigt sich proportional der gelösten Menge Salz, und zwar für 1 g Salz etwa um 0,6° (Raoult, C. r. 98. 510), 0,649° (Rosetti); bei konz. Lsgn. dagegen ist die Gefrierpunktserniedrigung proportinal der Menge $NaCl + 2H_2O$ und zwar für 1 g dieses Hydrats 0,342° (Rüdorff, P. A. 114. 63; J. 1861. 56). Nach de Coppet (A. ch. [4] 25. 509) nimmt die Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaCl oder $NaCl + 2H_2O$ mit wachsender Konzentration zu in der Weise, dass die Gefrierpunktserniedrigung nicht proportional der Salzmenge ist, sondern bei einem Gehalt der Lsg. von:

5	10	15	17,5 g NaCl auf 100 g H_2O
= 0,580	0,610	0,647	0,654° für 1 g NaCl
0,348	0,354	0,363	0,361° für 1 g $NaCl + 2H_2O$
20	21,87	29,16	31,24 g NaCl auf 100 g H_2O
= 0,680	0,688	0,731	0,775° für 1 g NaCl
0,369	0,369	0,373	0,378° für 1 g $NaCl + 2H_2O$.

Hieraus schliesst de Coppet, dass in diesen Lsgn. neben NaCl auch $NaCl + 2H_2O$ oder andere Hydrate zugegen sind. Gefrierpunkt der ges. Lsg. —21°. Dieselbe T. wird auch durch Vermischen von 100 Thln. Schnee von —1° mit 32 Thln. NaCl erreicht (Rüdorff, P. A. 114. 79, 122, 337; J. 1864. 94). Vergl. auch Gmelin-Kraut II. 1. 208). Beim Vermischen von 36 Thln. Salz mit 100 Thln. H_2O sinkt die T. nach Rüdorff (B. 2. 68; J. 1869. 57) von 12,6° auf 10,1°, von 20 Thln. NaCl mit 80 Thln. H_2O von 18 auf 16° (Bischof, W. J. 1864. 210), von NaCl mit gleich viel H_2O um 3,8° (Hanamann, Pharm. Viertelj. 13. 7).

In Säuren ist NaCl um so weniger lösl., je konzentrirter jene sind; mässig verd. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 fällen es aus der ges. Lsg. (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 169). Gasförmiges HCl schlägt es ebenfalls fast vollständig nieder (Margueritte, C. r. 43. 50; J. 1856. 113; Reinsch, W. J. 1862. 223). Die Löslichkeit in wässerigem HCl nimmt mit wachsender Stärke der Säure ab und zwar in der Weise, dass die Summe der Aequivalente von NaCl und HCl, die in einer Lsg. enthalten sind, annähernd konstant ist; von dieser Regel sind die konz. Lsgn. ausgenommen (Engel, C. r. 102. 620; Ch. C. 1886. 340; vergl. auch Jeannel, C. r. 103. 383). Nach Ditte (A. ch. [5] 22. 564) ist NaCl in 60% HCl nicht lösl. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten gemeinschaftlicher Lsgn. von NaCl: 1. mit NaOH siehe Berthelot (C. r. 76. 1111); Kolb (Gmelin-Kraut II. 1. 211); 2. mit KCl siehe Karsten (Phil. d. Chem. 1843. 87); v. Hauer (J. pr. 103. 119); Rüdorff (P. A. 148. 464); Gmelin-Kraut (II. 1. 228); Étard (C. r. 109. 740; Ch. C. 1890. [1] 155); Schönach (Wien. Arch. 1879. 236; Ch. C. 1880. 20); Berthelot (A. ch. [5] 29. 316), Eigenschaften einer Schmelzmischung von KCl und NaCl; 3. mit KNO_3 siehe Hanamann (Pharm. Viertelj. 13. 10); Winkelmann (P. A. 149. 492); Longchamps (D. 117. 452); Page und Knightley (Soc. [2] 10. 566 etc.; Gmelin-Kraut II. 1. 231); 4. mit $KClO_3$ siehe Margueritte (C. r. 38. 304; J. 1854. 281); Gladstone (Soc. 15. 302; J. 1862. 14; Gmelin-Kraut l. c.); 5. mit K_2SO_4 Precht und Wittgen (B. 15. 1666).

In starkem Alk. ist NaCl sehr wlösl.; die Löslichkeit steigt im übrigen proportional der T.; bei 15° lösen 100 Thle. Alk. von:

10	20	30	40	50	60	80 Gewichtsprozent
28,53	22,55	17,51	13,25	9,77	5,93	1,22 Thle. NaCl

(Schiff, A. 118. 365; J. 1861).

100 Thle. Alk. von 95,5 Gewichtsprozent lösen bei 15° 0,174, bei 77,2° 0,171 Thle. NaCl (R. Wagner, A. 64. 293; J. 1847/48. 394). Ueber den Einfluss der T. auf die Löslichkeit von NaCl in Alk. siehe Gerardin (A. ch. [4] 5. 146; J. 1865. 64); Wagner (l. c.).

NaCl verschluckt unter Druck viel NH_3 und schwillt dabei auf; Joannis (C. r. 112. 337; Ch. C. 1891. [1] 694) fand ein Produkt zusammengesetzt: $NaCl, 5NH_3$; die Dissociationstension ist bei —24° 777 mm, bei —7° 2130 mm (?). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}394$, Molekularrefraktion $(\mu.M) = 23{,}0$ (Doumer, C. r. 110. 40). Die Brechungsindices der wässerigen Lsgn. wachsender Konzentration werden angeblich durch eine 2mal gebrochene Gerade dargestellt, deren Knicke bei der Konzentration $NaCl + 30H_2O$ und $NaCl + 15H_2O$ und den zugehörigen Brechungsindices 1,3528 und 1,3686 liegen (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769). Ueber den Brechungsexponenten der Lsg. für verschiedene Lichtstrahlen siehe van der Willigen (Landolt und Börnstein, Physik.-chem. Tab. 212). Elektrische Leitungsfähigkeit, bezogen auf die von Hg = 1, ist 8660.10^{-8} (Braun, B. 7. 960; P. A. 154. 161). Die elektrische Leitungsfähigkeit des kryst. NaCl ist in den verschiedenen Richtungen im Kryst. verschieden und zwar in demselben Sinne, wie die Elastizität. Die Leitungsfähigkeit und der Elastizitätskoëffizient sind am grössten in der Richtung senkrecht zu $\infty O \infty$, am kleinsten senkrecht zu O (Braun, P. A. [2] 31. 855; B. 20. 495c). Die Ueberführungszahl (Mass der Ionenbeweglichkeit) ist für das Anion in 1%iger Lsg. bei 20° = 0,608, bei 95° = 0,551 (Bein, P. A. [2] 46. 29). Spez. Wärme des festen NaCl zwischen 13 und 46° 0,213 (Kopp, A. Suppl. III. 1. 289), zwischen 15 und 98° 0,21401 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243), von Steinsalz zwischen 13 und 45° 0,219 (Kopp l. c.). Spez. Wärme von Lsgn. der Zusammensetzung: $NaCl + 10H_2O = 0{,}791$, $NaCl + 50H_2O = 0{,}931$, $NaCl + 200H_2O = 0{,}978$ bei 18° (J. Thomsen, P. A. 142. 337); von Lsgn., in denen auf 2 Aeq. NaCl:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
Spez. Wärme	0,8760	0,9280	0,9596	bei 16 bis 20°.
Mol.-Wärme	891	1779	3566	
Spez. Wärme	0,8779	0,9304	0,9623	bei 22 bis 25°.
Mol.-Wärme	893	1783	3577	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289; Strombeck, Ch. C. 1892. [2] 731).

Wärmeleitungsfähigkeit einer 33,3%igen Lsg. 1,737 (Winkelmann, P. A. 153. 481). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +97690 cal. Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HCl (gelöst) +13740 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 150); nach Berthelot (A. ch. [5] 4. 31) +12600 cal., auch +13600 cal.

angegeben; sie ist von der T. in bedeutendem Grade abhängig (die Aenderung beträgt für 1° etwa 40 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 150, 316). Reaktionswärme: HCl (fest) + NaOH (fest) = NaCl (fest) + H_2O (fest) = + 32300 cal. (Berthelot). Lösungswärme —1180 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 184), —1080 cal. (bei 21°) (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 75). Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung: —1260 + 29,5 (t — 15) cal. wiedergegeben (Berthelot, A. ch. [5] **29**. 302). Die beim Verdünnen der Lsgn. entwickelte Wärme beträgt —50 bis —700 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 108).

In seinem chemischen Verhalten gleicht NaCl dem KCl, ist aber im Allgemeinen leichter zersetzlich. Beim Schmelzen für sich, mit SiO_2, Kaolin, Kaolinhydrat verhält es sich wie KCl. Wasserfreier Thon, welcher 35% Al_2O_3 enthält, zersetzt 22% NaCl fast vollständig unter Cl-Entwickelung (Gorgeu, C. r. **102**. 1164; Ch. C. **1886**. 531); ebenso wirkt Borsäure bei Luftzutritt und heftigem Glühen (Delalande und Prudhomme, Bl. [2] **20**. 74; H. Schulze, J. pr. **129**. 407). Wasserdampf befördert alle diese Zersetzungen. In der Glühhitze machen aus NaCl Cl frei: in geringer Menge $KClO_3$, SO_3 bei Gegenwart von O (wobei auch Na_2SO_4 entsteht). SO_2, O und Wasserdampf erzeugen HCl nach: $2NaCl + SO_2 + O + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$ (Hargreaves, Anwendung in der Sodafabrikation; siehe auch Schulze, J. pr. **129**. 407). Aus einem Gemisch von 10NaCl und $1H_2O$ wird von 235° an HCl ausgetrieben, aber erst bei 500° geht die Entwickelung regelmässig vor sich (Spring, B. **18**. 345). Mit $FeSO_4$ geröstet, entwickelt es reichlich Cl (Barreswil, J. Pharm. [3] **17**. 443; J. **1850**. 273). Br verdrängt bei gewöhnlicher T. aus NaCl allmählich 5,56% Cl, bei 400° 7,16% (Potilitzin, B. **9**. 1025; **12**. 2370; Ch. C. **1876**. 577). Schmelzendes NaCl wird durch H_2S bis zu 15% in Na_2S übergeführt, bei Gegenwart von Wasserdampf geht die Zersetzung noch weiter (Kingzett, Soc. [2] **11**. 456; Ch. C. **1873**. 225; B. **6**. 75). Die Lsg. erleidet durch viele Säuren Veränderungen, selbst CO_2 zerlegt sie bei niederer T. unter Atmosphärendruck (von allen Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden am leichtesten), es entweicht HCl und $NaHCO_3$ fällt nieder (H. Müller, B. **3**. 40; H. Schulz, B. **15**. 2385). Auch die Karbonate von NH_3, K, Ca, Mg scheiden, namentlich beim Einleiten von CO_2 und unter Druck, $NaHCO_3$ aus. PbO setzt sich mit NaCl (in Lsg.) in NaOH und Pb(OH)Cl um, $Ca(OH)_2$ befördert die Zersetzung (Bachet, W. J. **1870**. 176). Die letzteren Reaktionen sind Grundlage wichtiger technischer Prozesse (in der Ammoniaksodafabrikation). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 423); über Elektrolyse von NaCl siehe Naudin und Bidet (Bl. **40**. 2; B. **16**. 2278).

Nach Berthelot (A. ch. [5] **23**. 99) ist die Existenz eines Hydrochlorids **NaCl,HCl** wahrscheinlich, denn NaCl absorbirt HCl (1 g in einer halben Stunde 1 ccm) (vergl. KCl).

Verwendung. NaCl dient zur Sodafabrikation, bei der Bereitung von Cl und NH_4Cl, der Ag-Gewinnung (Amalgamation und Extraktionsverfahren nach Augustin), bei mehreren Prozessen der Cu-Gewinnung, zur Herstellung von Glasuren, zu Zwecken der Agrikultur und Viehzucht, in der Loh- und Weissgerberei, als Konservirungsmittel für Holz, Fleisch, als Nahrungsmittel etc.

Natriumhypochlorit, NaOCl findet sich in der Labarraque'schen Flüss., die durch Einleiten von Cl in wässeriges NaOH oder Na_2CO_3 bereitet wird (Labarraque, J. chim. méd. 2. 165). In festem Zustande erhält man es, wenn man Cl zu gepulvertem trockenem Na_2CO_3, mit sehr wenig H_2O befeuchtet, leitet (Mayer und Schnidler, Repert. 31. 1). Eine Lsg. dieses Salzes bildet sich auch bei der Elektrolyse einer alkalischen Lsg. von NaCl (Andreoli, Patentbl. 11. 486; Ch. C. 1890. [2] 776). Die Lsg. entwickelt beim Kochen keinen O, dagegen führt durch die heisse Lsg. geleitete CO_2 viel O fort (während in der Kälte HClO frei wird). Beim Fällen der Lsg. von Chlorkalk mit $NaHCO_3$ entsteht in der Lsg. nicht NaOCl, sondern HOCl und Na_2CO_3, durch Umsetzung zwischen NaOCl und $NaHCO_3$. Beim Erwärmen dieser Lsg. entweicht CO_2, weil dann HOCl in O und HCl zerfällt und letzteres CO_2 austreibt (Austen, Am. 11. 80; Ch. C. 1889. [2] 239). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaOCl in 100 g H_2O 0,454, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 33,9 (Raoult, C. r. 98. 509). Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HClO (gelöst) +9980 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 238). Reaktionswärme bei der Einwirkung von 2Cl auf 2NaOH (gelöst) 24650 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 125), +25310 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 5. 337). Vergl. auch Kaliumhypochlorit.

Natriumchlorit, $NaClO_2$ gleicht dem K-Salz völlig, zersetzt sich bei 250° in NaCl und $NaClO_3$ (Millon).

Natriumchlorat.

$NaClO_3$; MG. 106,245; 100 Thle. enthalten 21,64 Na, 33,29 Cl, 45,07 O.

Bildung und Darstellung. Bildungsweisen wie bei $KClO_3$. Die für $KClO_3$ gebräuchlichen Darstellungsweisen [KOH + Cl, $Ca(ClO_3)_2$ + KCl] eignen sich für das Na-Salz wegen seiner bedeutenden Löslichkeit wenig, doch wird von Schön (J. Pharm. Chim. [5] 27. 522, Ch. C. 1893. [2] 173 die Umsetzung von $Ca(ClO_3)_2$ mit einem Na-Salz empfohlen. Chenevix und Vauquelin übersättigten Lsgn. von NaOH oder Na_2CO_3 mit Cl, erhitzten zum Sieden und trennten $NaClO_3$ von NaCl durch Krystallisation, die durch Hinzufügen von Alk. erleichtert wird. Schlösing (C. r. 73. 1272) zersetzt siedende Chlorkalklsg. mit Na_2CO_3 und lässt $NaClO_3$ auskryst., ohne Alk. zuzufügen. Vortheilhafter sind die folgenden Verfahren, welche auf doppelter Umsetzung zwischen $KClO_3$ und einem Na-Salz beruhen: 1. Saures Natriumtartrat (aus Weinsäure und Na_2CO_3 bereitet) wird in heisser Lsg. durch $KClO_3$ zersetzt und das beim Erkalten abgeschiedene saure Kaliumtartrat durch Filtriren beseitigt. Die Lsg. gibt beim Verdunsten $NaClO_3$; zur Reinigung kryst. man das Salz aus Alk. um (Hopfer de l'Orme, Mag. Pharm. 33. 37; Wittstein, Repert. 63. 216; Böttger, A. 57. 138; Winckler, J. Ph. 18. 35; Bottomley, B. 15. 744). — 2. Man löst 3 Thle. $(NH_4)_2SO_4$ und 3 Thle. $KClO_3$ in 15 Thln. heissem H_2O und dampft zu einem dünnen Brei ein, den man mit 80%igem Alk. einen Tag in gelinder Wärme digerirt (das durch Umsetzung sich

bildende NH_4ClO_3 ist in Alk. llösl.). Die abfiltr. Flüss. wird durch Dest. von Alk. befreit, mit dem gleichen Gewicht H_2O verd., mit 5 Thln. Na_2CO_3 versetzt und im Wasserbade bis zur Trockne verdampft, um Ammoniumkarbonat zu verflüchtigen. Der Rückstand wird wieder in dem doppelten Gewicht H_2O gelöst und zur Krystallisation eingedampft (Wittstein, Graham-Otto III. **1884**. 321). Auch durch Kochen von $KClO_3$ mit Na_2SiFl_6 kann $NaClO_3$ erhalten werden. Zur Darstellung im Grossen empfiehlt Muspratt sein bei $KClO_3$ beschriebenes Verfahren. $Mg(ClO_3)_2$ wird aber hier durch NaOH, Na_2CO_3 oder ein Gemisch beider zersetzt, wobei Magnesia ausfällt. Neben $NaClO_3$ bleibt auch etwas NaCl in der Lsg., das beim Eindampfen der Lsg. sich zuerst abscheidet, worauf beim Erkalten $NaClO_3$ auskryst. Die als Nebenprodukt gebildete Magnesia (MgO oder $MgCO_3$) wird in den Prozess zurückgeführt (Muspratt, D. **254**. 47; Ch. C. **1884**. 879). Eine von Lidoff und Tichomiroff (Ch. C. **1883**. 21) vorgeschlagene Darstellungsweise, Elektrolyse von NaCl-Lsg. unter Anwendung einer Gramme'schen Maschine ist vorläufig noch ungeeignet: die Ausbeute an $NaClO_3$ betrug bei der Elektrolyse einer ca. 33%igen Lsg. 3 bis 5%; bei Anwendung eines stärkeren Stroms und einer verdünnteren Lsg. (9 g NaCl auf 2500 g H_2O) auch nur ca. 25% (nach 32stündiger Elektrolyse) (vergl. auch $KClO_3$).

Eigenschaften. Farblos, kryst. in tetartoëdrisch ausgebildeten Formen des regulären Systems, zirkularpolarisirend, Drehungsvermögen für α_D bei der T. 18,3° 3,104° pro 1 mm Dicke (ca. 6,5mal schwächer als bei Quarz) (Guye, C. r. **108**. 348; Ch. C. **1889**. [1] 363; daselbst auch das Drehungsvermögen für andere Strahlen), $\alpha_D = 3,16$ (Sohncke, P. A. [2] **3**. 516). Die Würfel drehen links, alle Kryst. mit ∞O- und $\frac{O}{2}$-Flächen rechts (Rammelsberg, P. A. **90**. 15; Marbach, P. A. **91**. 482; J. **1854**. 167; P. A. **94**. 412; J. **1855**. 143); über die Entstehung rechts drehender und links drehender Kryst. siehe P. A. **99**. 451; J. **1856**. 157; Jacobsen (P. A. **113**. 498); Gernez (C. r. **66**. 853). SG. 2,289 (Bödeker). Geschmack ein wenig stechend (Vauquelin). S. 302° (Carnelley, Soc. **33**. 281); entwickelt beim Schmelzen O und Cl und hinterlässt einen alkalischen Rückstand (Wächter, J. pr. **39**. 321); nach Schlösing wird es ohne bedeutenden O-Verlust in $NaClO_4$ umgewandelt. Luftbeständig; Löslichkeit bei:

0	20	40	60	80	100	120°
81,9	99	123,5	147,1	175,6	232,6	333

(Kremers, P. A. **97**. 4; J. **1856**. 274).

100 Thle. H_2O lösen bei 12° 89,3 Thle. $NaClO_3$ (Schlösing). Ueber die Löslichkeit eines Gemenges von NaCl und $NaClO_3$ siehe C. r. **73**. 1272. SG. der Lsgn. bei 15° und dem Prozentgehalt:

10	15	20	25	30	35
1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282

(Kremers, P. A. **96**. 68; J. **1855**. 294; Gerlach, Fr. **8**. 290). Sied. der ges. Lsg. 132° (in Folge Uebersättigung zuweilen 135°) (Kremers). Bei 16° in 34 Thln. Alk. von 83% lösl. (Wittstein).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,216$; Molekularrefraktion

(μ.M) 23,1. **Wärmetönung** bei der Bildung aus den Elementen +85400 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **10.** 382). Neutralisationswärme von $HClO_3$ (gelöst) und NaOH (gelöst) +13760 cal. (berechnet) (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **1.** 241), +13700 cal. (Berthelot l. c.); **Lösungswärme** bei 10° —5570 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 103). Bei dem **Zerfall** von $NaClO_3$ in NaCl und 3O werden 12300 cal. entwickelt. **Zersetzungen** siehe Gmelin-Kraut (I. **2.** 372); Spring und Prost (Bl. [3] **1.** 340; Ch. C. **1889.** [1] 567). Mit $NaHSO_3$ reagirt es nach: $NaClO_3 + NaHSO_3 = HClO_2 + Na_2SO_4$ und $NaClO_3 + 2NaHSO_3 = HClO + Na_2SO_4 + NaHSO_4$. Die Lsg. beider Salze wirkt stark oxydirend, entfärbt Indigo und gibt mit Anilinsalzen Anilinschwarz (Prud'homme, D. **254.** 226; Ch. C. **1884.** 962).

Verwendung. Zur Erzeugung von Anilinschwarz.

Natriumperchlorat $NaClO_4$; MG. 122,20; 100 Thle. enthalten 18,82 Na, 28,94 Cl, 62,24 O. Wird durch Sättigen von wässeriger Ueberchlorsäure mit Natron erhalten (Serullas, A. ch. **46.** 297); ferner aus $NaClO_3$ durch Einwirkung von HNO_3 (Penny, A. **37.** 203) oder Erhitzen (Schlösing). Aus dem beim Erhitzen von $NaClO_3$ bleibenden Rückstande nimmt eine geringe Menge H_2O Natriumperchlorat auf, NaCl und $NaClO_3$ bleiben ungelöst. Zerfliessliche Blättchen (Serullas) oder Rhomboëder (Penny), nach Potilitzin (Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **21.** [1] 258; Ch. C. **1890.** [1] 570) bei gewöhnlicher T. lange, spitze Täfelchen (vielleicht rhombische Prismen) mit 1 Mol. Krystallwasser, oberhalb 50° in langen, rechtwinkeligen Prismen ohne H_2O krystallisirend. Beiderlei Krystalle sind luftbeständig; das erstere Salz gibt über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 45 bis 50° sein Krystallwasser ab; bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich. $NaClO_4$ gibt leicht übersättigte Lsgn., aus denen nach Hineinwerfen von Krystallfragmenten des wasserhaltigen oder des wasserfreien Salzes das erstere resp. das letztere abgeschieden wird. Löst sich auch in starkem Alk. leicht und wird durch Erhitzen, nicht aber durch HCl zersetzt.

Neutralisationswärme von $HClO_4$ (gelöst) + NaOH (gelöst) = +14250 cal. (Berthelot), +14080 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 243), von $HClO_4$ (gelöst) + 2NaOH (gelöst) = +70 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +100200 cal. Reaktionswärme beim Zerfall in NaCl (fest) und $2O_2$ —3000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 103; **27.** 218).

Natrium und Brom.

Natriumbromid.

Bromnatrium.

NaBr; MG. 102,755; 100 Thle. enthalten 22,38 Na, 77,62 Br.

Bildung und Darstellung. Metallisches Na wird von Br selbst bei 200° noch nicht angegriffen (Merz und Weith, B. **6.** 1518).

Dargestellt wird NaBr nach den bei KBr angegebenen Methoden (vergl. Mitscherlich, P. A. **17.** 385; Henry, J. Pharm. **15.** 54). Castelhaz (C. r. **70.** 1050; J. **1870.** 303) empfiehlt, verd. NH_3-Wasser mit Br zu sättigen, das entstandene NH_4Br umzukryst. (wobei anwesendes J in der Mutterlauge bleibt) und durch NaOH oder Na_2CO_3 zu zersetzen.

Eigenschaften. Aus einer über 30° warmen Lsg. kryst. das wasserfreie Salz in Würfeln (Mitscherlich) von mehr alkalischem als salzigem Geschmack (Henry) und neutraler Reaktion. S. 712 oder 708° (Carnelley, Soc. **29.** 489; **33.** 273), 727° (V. Meyer und Riddle, B. **26.** 2443; Ch. C. **1893.** [2] 1079). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme, bezogen auf die von NaCl = 1, 1,727 (Bunsen, A. **138.** 263; J. **1866.** 770). SG. 3,079 (Kremers, P. A. **99.** 443; J. **1857.** 67), 3,198 (Favre und Valson, C. r. **77.** 579), 2,952 (Schiff, A. **108.** 21; J. **1858.** 11), bei 0° 3,079, beim S. 2,448 (Quincke, P. A. **138.** 141; J. **1869.** 35). Löslichkeit:

Kremers (P. A. 97. 14; J. 1855. 274)		de Coppet (A. ch. [5] 30. 419)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	77,5	44,1	115,6	86,0	118,8
20	88,4	51,5	116,2	90,5	119,7
40	104,2	55,1	116,8	97,2	119,9
60	111,1	60,3	117,0	100,3	120,6
80	112,4	64,5	117,3	110,6	122,7
100	114,9	74,5	118,4	114,3	124,0
		80,5	118,6		

de Coppet berechnete aus seinen Zahlen die Interpolationsgleichung: S. = 110,34 + 0,1075t. Étard (C. r. 98. 1432; Ch. C. **1884.** 584) fand die Löslichkeitsgleichungen: S. = 40 + 0,1746t, giltig für t = —20 bis +40, und: S. = 52,3 + 0,0125t (?), für t = +40 bis 150° geltend. Sied. der ges. Lsg. 121° (Kremers, P. A. **97.** 14; J. **1856.** 274). SG. der Lsgn. mit:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50%
1,040	1,080	1,125	1,174	1,226	1,281	1,344	1,410	1,483	1,565

(Kremers, P. A. **96.** 63; **105.** 369; Gerlach, Fr. **8.** 285). Ueber Aenderungen des Vol. der Lsgn. siehe Kremers (P. A. **105.** 360; J. **1858.** 41). Ueber das Verhalten der Gemische von NaCl- und NaBr-Lsgn. siehe v. Hauer (A. W. **53.** [2] 221; J. **98.** 137; J. **1866.** 58).

$NaBr + 2H_2O$ kryst. aus der ges. Lsg. bei gewöhnlicher T. in monoklinen Säulen (Mitscherlich). Luftbeständig, schmilzt bei 50°, 64,3° (Panfiloff) unter Verlust des ganzen H_2O. SG. 2,165 (Favre und Valson). Aus der Mutterlauge dieses Hydrates erhielt Panfiloff (J. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1] **25.** 262; Ch. C. **1893.** [2] 910) **$NaBr + 5H_2O$** in Nadeln, S. —23,5°.

Löslichkeit nach de Coppet (A. ch. [5] 30. 419):

T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
—21,3	71.00	25,1	94,48	40,5	106,4
—6,5	76,60	25,3	94,82	41,7	107,4
0,0	78,85	25,85	94,48	44,9	110,8
	79,75	26,4	94,82	45,25	110,6
3,7	81,53	29,6	97,58	46,2	111,8
4,0	82,29	29,8	97,04	46,7	111,8
12,7	86,10	32,6	99,38	47,75	113,6
13,15	92,60	34,5	101,1	48,3	114,5
22,8	92,15	34,6	101,1	48,5	114,3
23,1	93,86	35,2	101,9	49,2	115,2
23,3	94,10	39,7·	105,1	49,8	115,8
24,7	94,60	40,0	106,0		

Spez. Wärme von Lsgn., enthaltend 2 Aeq. NaBr auf:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,8092	0,8864	0,9388	zwischen 20 bis 52°
Mol.-Wärme	895	1778	3573	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 85770 cal., **Neutralisationswärme** von HBr und NaOH +13750 cal., +13600 cal. (Berthelot). **Reaktionswärme**: HBr (fest) + NaOH (fest) = NaBr (fest) + H_2O (fest) + 34000 cal. (Berthelot). Lösungswärme von NaBr —190 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 151. III. 232), — 290 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104). Wärmetönung bei der Aufnahme der beiden Mol. Krystallwasser + 4520 cal. (J. Thomsen), + 4150 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 23. 96). Lösungswärme von NaBr + $2H_2O$ — 4710 cal., — 4450 cal. (Berthelot).

NaBr schliesst sich in seinem chemischen Verhalten durchaus dem KBr an. Beim Glühen, selbst im O-Strom, bleibt es unverändert (H. Schulze, J. pr. 129. 419), bei sehr hoher T. wird es von Kieselsäure, Kaolin etc. zersetzt (wie KBr) (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531). Cl greift NaBr bei gewöhnlicher T. sehr langsam an; nach 36 Stunden sind 5,48% Br substituirt (Potilitzin, B. 12. 695, 697). Auch NaBr absorbirt HBr (1 g ca. 2,4 ccm HBr; wahrscheinlich bildet sich ein Bromhydrat, saures Bromid, Hydrobromid); aus dem Produkt entwickelt Hg H. Wärmetönung bei der Vereinigung von HBr und NaBr = HBr + mNaBr (fest) = +10800 cal. (Berthelot).

Natriumtribromid, Mehrfachbromnatrium verhält sich wie die entsprechende K-Verbindung.

Natriumhypobromit NaBrO. Durch Vermischen von wenig Natronlauge mit Br entsteht eine Lsg. mit bleichender Kraft, die durch weiteren Zusatz von Br noch vermehrt wird, endlich aber verschwindet (infolge Bildung von Natriumbromat, Balard, J. pr. 4. 165). Gegenwart von freiem NaOH soll die Haltbarkeit der Hypobromitlsg. bedeutend erhöhen, so dass sich diese dann selbst beim Kochen

wenig verändert. HCl wirkt nach der Gleichung ein: $3NaBrO + 3NaBr + 6HCl = 6NaCl + 3Br_2 + 3H_2O$ (Allen, D. **253**. 48; Ch. C. **1884**. 679). Zeigt im übrigen die Eigenschaften des Kaliumhypobromits.

Natriumbromat $NaBrO_3$. Bildung und Darstellung wie bei $KBrO_3$. Aus der Lsg. kryst. es oberhalb $+4^0$ in kleinen, glänzenden, H_2O-freien Kryst. des regulären Systems (in der tetraëdrischen Hemiëdrie) (wie $KBrO_3$ und $NaClO_3$; Löwig, Mitscherlich, Marbach, P. A. **94**. 412; **99**. 451). SG. 3,339, bezogen auf H_2O von $17,5^0$ (Kremers, P. A. **99**. 443; J. **1857**. 67). Die Kryst. schmelzen beim Erhitzen, nach Carnelley und Williams (Soc. **37**. 125) bei 384^0 und geben O ab, der Rückstand besteht aus NaBr (Löwig).

Löslichkeit bei:

5	10	15	20	25	30°
1,041	1,083	1,129	1,178	1,231	1,289

(Kremers, P. A. **96**. 64; J. **1855**. 295; Gerlach, Fr. **8**. 290). Nach Löwig (Mag. Pharm. **33**. 6) kryst. $NaBrO_3$ unterhalb -4^0 in Verbindung mit H_2O in langen, vierseitigen, an der Luft verwitternden Nadeln. Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,131$. Molekularrefraktion $(\mu.M) = 20,7$ (Doumer, C. r. **110**. 41). Neutralisationswärme von $HBrO_3$ (gelöst) und NaOH (gelöst) +13780 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 294). Cl wirkt auf die Lsg. von $NaBrO_3$ bei Ausschluss des Lichtes unter Bildung von NaCl, NaBr, $HClO_3$, $HBrO_3$ und Br ein: $5NaBrO_3 + 3Cl_2 + 3H_2O = 5NaCl + 5HBrO_3 + HClO_3$. Sekundär treten $HBrO_3$, NaCl und $NaBrO_3$ in Wechselwirkung. Bei Abwesenheit von H_2O verläuft die Reaktion langsamer, ergibt aber wahrscheinlich dieselben Produkte (Potilitzin, Ch. C. **1887**. 1218).

Eine Verbindung, die in der Zusammensetzung dem $NaBrO_2$ nahekommt, gewöhnlich aber als Doppelverbindung, NaBr und $NaBrO_3$ aufgefasst wird, ist von Marignac (A. Min. [5] **12**. 61; J. **1857**. 126) und Fritzsche (Petersb. Akad. Bull. **15**. 273; J. **1857**. 126) dargestellt worden. Sie entsteht, wenn man Natronlauge mit Br übersättigt, das überschüssige Br durch Aufkochen verjagt und erkalten lässt; es kryst. zuerst $NaBrO_3$, dann das Doppelsalz in langen monoklinen Nadeln. Mit H_2O zersetzt es sich unter Ausscheidung von $NaBrO_3$, Alk. von 95% lässt einen Rückstand von 61,66% $NaBrO_3$; bei 100^0 verliert es 8 bis 9,5% H_2O. Zusammensetzung nach Marignac $NaBrO_2 + 2H_2O$, nach Fritzsche $2NaBr, 3NaBrO_3 + 3H_2O$.

Natrium und Jod.

Natriumjodid.

Jodnatrium.

NaJ; MG. 149,535; 100 Thle. enthalten 15,38 Na, 84,62 J.

Bildung und Darstellung: J wirkt auch im geschmolzenen Zustande auf Na nur wenig ein (Merz und Weith, B. **6**. 1518).

Darstellung wie KBr, doch wird es durch Glühen von $NaJO_3$ nicht rein erhalten, überdies verflüchtigt sich dabei eine beträchtliche Menge J. Siehe auch Stephany (J. Ph. [3] 26. 450; J. 1854. 323). Nach Chiappe und Melesci (B. 9. 1127) bleibt bei Reduktion von $NaJO_3$ mit Fe reines NaJ zurück.

Eigenschaften. Beim Eindampfen der Lsg. bei 40 bis 50° kryst. es in wasserfreien Würfeln (Mitscherlich), die bei höherer T. als KJ schmelzen (nach Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273, bei 628 bis 633°), nach V. Meyer und Riddle (B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079) bei 650° auch weniger leicht verdampfen (Gay-Lussac, Mohr, A. 21. 66). Die Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme ist, die von NaCl = 1 gesetzt, = 2,36 (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, perlglänzenden Masse. SG. 3,45 (Filhol, J. 1847/48. 41); 3,654 (Favre und Valson, C. r. 77. 579). An feuchter Luft zerfliesslich.

Kremers (P. A. 97. 14; J. 1856. 274)		de Coppet (A. ch. [5] 30. 419)			
T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
0	158,7	64,7	294,5	97,1	300,3
20	178,6	71,3	294,4	101,7	302,5
40	208,4	74,1	295,3	110,7	306,2
60	256,4	81,6	296,8	124,7	317,5
80	303	86,4	298,3	132,5	317,3
100	312,5	92,4	300,2	138,1	319,2
120	322,5				
140	333,3				

de Coppet berechnete aus den vorstehenden Zahlen die Interpolationsgleichung: $S = 264{,}19 + 0{,}3978\,t$. Die Löslichkeit kann nach Étard (C. r. 98. 1432) durch eine (bei $t = 80°$) gebrochene Linie dargestellt werden, deren Gleichungen lauten: $S = 61{,}3 + 0{,}1712\,t$ (von 0 bis 80°) und $S = 75 + 0{,}0258\,t$ (von 80 bis 160°). SG. der Lsgn. bei 15°:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60%
1,040	1,082	1,128	1,179	1,234	1,294	1,360	1,432	1,510	1,60	1,70	1,81

(Kremers, P. A. 103. 67; 108. 20; J. 1858. 40; 1859. 48; Gerlach, Fr. 8. 285). Ueber die Volumveränderungen der Lsgn. zwischen 0 und 100° siehe Kremers (P. A. 108. 120; J. 1859. 49). Sied. der ges. Lsg. 141°.

Aus der wässerigen Lsg. kryst. bei gewöhnlicher T.: $NaJ + 2H_2O$ in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen oder Tafeln (Mitscherlich, P. A. 17. 385), SG. 2,448 (Favre und Valson). Die Kryst. schmelzen bei gelinder Wärme (47,5°, Panfiloff) und hinterlassen NaJ. An der Luft verändern sie sich weniger schnell als das wasserfreie Salz, verwittern nur an trockener Luft und zerfliessen in mässig feuchter (Girault, J. Pharm. 27. 390). Löslichkeit: nach de Coppet (A. ch. [5] 30. 422); einige Zahlen nach Kremers und Dumas (Traité de Chim. VI. 228).

T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit	T.	Löslichkeit
—17,25	149,3	14,0	173,0	41,6	208,7
—5,4	155,2	20,55	179,3	45,15	216,1
0,0	158,7	25,9	185,7	50,3	228,4
3,15	162,6	29,6	190,2	55,5	242,6
4,95	163,7	36,6	200,6	60,0	256,4
12,5	173,7	40,0	208,3	64,55	275,4

Auch in Alk. lösl. Aus einer bei —17,25° ges. Lsg. kryst. bei —14° **NaJ + 5H_2O**, von dem sich bei —15,2° 132,2 Thle. in 100 Thln. H_2O lösen (de Coppet l. c.). Geht beim Schmelzen (bei etwa —10°) in NaJ + 2H_2O über (Panfiloff, J. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1] 25. 262; Ch. C. 1893. [2] 910).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaJ, 4H_2O in 100 g H_2O 0,152° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20); für 1 g NaJ, 3H_2O = 0,170 (de Coppet, A. ch. [4] 25. 506).

Spez. Wärme von Lsgn., enthaltend 2 Aeq. NaJ auf:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,7490	0,8499	0,9174	bei 20 bis 51°
Mol.-Wärme	899	1785	3578	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 289).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen + 69080 cal., Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HJ (gelöst) +13680 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 154); +13600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 104). Reaktionswärme: HJ (fest) + NaOH (fest) = NaJ (fest) + H_2O (fest) = + 32000 cal. (Berthelot l. c.). Lösungswärme für NaJ +1220 cal. (J. Thomsen l. c. III. 232); +1300 cal. (Berthelot); für NaJ + 2H_2O —3980 cal. (Berthelot). Wärmetönung bei der Vereinigung von NaJ mit 2H_2O +5230 cal. (J. Thomsen); 5300 cal. (Berthelot).

NaJ ist in seinen chemischen Eigenschaften dem KJ ähnlich, doch in der Hitze etwas leichter zersetzbar. Beim Schmelzen zersetzt es sich noch unterhalb Rothglut und in höherem Grade als KJ; beim Glühen in feuchter Luft ist der Gewichtsverlust 0,05 bis 0,07. Der Einwirkung von Beimengungen, die in der Hitze zersetzend wirken, wie SiO_2, Kaolin unterliegt NaJ leichter als NaCl, NaBr und KJ (Gorgeu, C. r. 102. 1164; Ch. C. 1886. 531). Im O-Strom erh., gibt es J ab (wie KJ) (H. Schulze, J. pr. 129. 419). Schon bei gewöhnlicher T. zersetzt es sich allmählich an der Luft; die Kryst. färben sich dabei rosa und enthalten dann Na_2CO_3 und Jodjodnatrium (Girault l. c.). Wird NaJ an der Luft mit Kohle geglüht, so geht es grösstentheils in Na_2CO_3 über.

Durch Auflösen von J in wässerigem NaJ entsteht eine braune Flüss., jedenfalls Jodjodnatrium, die aber beim Abdampfen sehr leicht das aufgenommene J verliert.

Natriumjodat.

$NaJO_3$; MG. 197,415; 100 Thle. enthalten 11,65 Na, 64,10 J, 24,25 O.

Kommt im Chilisalpeter vor (Guyard, B. 7. 1040).

Bildung und Darstellung. Allgemein wie bei KJO_3. Zu empfehlen ist: Aus J und Cl eine Lsg. des Chlorjods zu bereiten oder JCl_3 selbst in wässeriger Lsg. durch NaOH oder Na_2CO_3 zu zersetzen, einzudampfen und mit 0,5 Vol. Alk. $NaJO_3$ zu fällen. NaCl bleibt fast immer gelöst und kann eventuell mit etwas Alk. beseitigt werden (Liebig, P. A. 24. 382; Serullas, A. ch. 43. 125; Duflos, Schw. 62. 390). Durch einen Ueberschuss von Na_2CO_3 entsteht leicht Natriumperjodat.

Eigenschaften. Die Kryst. zeigen verschiedenen H_2O-Gehalt, der von der T. abhängig ist, bei der sie sich bilden; beim Erhitzen auf 150° verlieren sie alles H_2O und werden dabei undurchsichtig (Rammelsberg, P. A. 90. 13). SG. 4,277 (Kremers). Schmilzt beim Erhitzen, entwickelt beim Glühen 24,45% O, etwas J; der Rückstand besteht aus NaJ mit Na_2O (Gay-Lussac). Schmelzendes $NaJO_3$ gibt auch J ab (Liebig, A. 27. 43); es hinterbleibt eine Substanz, die nach Rammelsberg mit derjenigen identisch ist, welche beim Glühen von dimesohyperjodsaurem Natrium entsteht. Sie gibt mit H_2O eine alkalisch reagirende Lsg., aus der Säuren unter Gelbfärbung J ausscheiden (nach Rammelsberg, P. A. 137. 308; J. 1869. 222 ist diese Substanz ein Gemenge von NaJ und Natriumsuperoxyd). Löslichkeit bei 14,5° 7,25 (Gay-Lussac); nach Kremers (P. A. 97. 5; J. 1856. 275) bei

0	20	40	60	80	100°
2,52	9,07	14,39	20,88	27,7	33,9

Sied. der ges. Lsg. 102° (Kremers, P. A. 97. 19; J. 1856. 274), 105° (Ditte). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g $NaJO_3$ in 100 g H_2O 0,153, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 30,3 (Raoult, C. r. 98. 509).

Konz. HCl zersetzt $NaJO_3$ in H_2O, Cl und eine gelbe Flüss., die vielleicht dreifach Chlorjodchlornatrium enthält, aus der aber diese Verbindung nicht krystallisch erhalten worden ist (Filhol, J. Pharm. 25. 440); dagegen kryst. die Verbindung $NaCl,NaJO_3$ aus.

Von Hydraten sind bekannt:

$NaJO_3 + H_2O$ scheidet sich aus der wässerigen Lsg. von $NaJO_3$ zwischen 50 und 105°, auch beim Abdampfen und Vermischen mit Alk. ab, die anderen Hydrate gehen neben H_2SO_4 in dieses über. Seidenglänzende Nadeln oder Schuppen (Ditte, Thèses sur l'acide jodique, Paris 1870; Rammelsberg, Millon, A. ch. [3] 9. 418).

$NaJO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ kryst. aus der Lsg. zwischen 28 und 40° in feinen Nadeln, bleibt auch nach dem Trocknen von $NaJO_3 + 5H_2O$ bei 30° zurück.

$NaJO_3 + 2H_2O$, aus der alkalischen Lsg. zwischen 24 und 28° in Kryst. sich ausscheidend; die anderen Hydrate wandeln sich bei längerem Liegen in der Lsg. von der T. 24 bis 28° in perlglänzende, lange Prismen dieses Hydrats um (Ditte).

$NaJO_3 + 3H_2O$ schiesst aus einer verd. Lsg. bei 20° in langen vierseitigen Säulen (Penny, A. **37**) oder Oktaëdern (Millon) an.

$NaJO_3 + 5H_2O$. Die Lsg. scheidet dieses Hydrat zwischen —2 und +22° in feinen Nadeln oder (bei langsamem Verdunsten) in grossen, rhombischen Säulen ab (Rammelsberg, P. A. 90. 13). An der Luft rasch verwitternd; verliert beim Erhitzen auf 150 bis 160° allmählich alles H_2O; beim langsamen Verwittern entsteht $NaJO_3 + H_2O$ (Rammelsberg, Ditte). Millon gibt noch Hydrate mit 6 und 8 Mol. H_2O an.

Neutralisationswärme von HJO_3 (gelöst) und NaOH (gelöst) +13810 cal., von $2HJO_3$ (gelöst) und NaOH (gelöst) +14000 cal., von $HJO_3 + 2NaOH$ +14420 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 294, 297).

Ein saures Na-Salz der Jodsäure gibt Serullas (A. ch. **45**. 59) an, es wurde durch Fällen eines Gemisches der wässerigen Lsgn. von JCl_3 und $NaJO_3$ mit Alk. erhalten. Rammelsberg (P. A. **44**. 545) und Ditte konnten aus stark jodsauren Lsgn. von $NaJO_3$ nur das einfachsaure Salz erhalten. Penny (A. **37**. 213) beschreibt aus der salpetersauren Lsg. gewonnene, anscheinend saure Salze, nach Millon (A. ch. [3] 9. 418) erscheinen diese als llösl. gummiartige Massen. Erst Blomstrand (J. pr. **148**. 337) gelang es, die Existenz eines sauren Jodats, Natriumtrijodat, $Na_2J_6O_{16} + 3H_2O$ sicher zn erweisen. Die gemischte Lsg. von 1 Mol. $NaJO_3$ und 4 Mol. HJO_3 trocknet zu einer Masse von strahliger, deutlich krystallinischer Struktur und von der genannten Zusammensetzung ein. Sie ist nicht hygroskopisch und stimmt in den sonstigen Eigenschaften mit der Millon'schen Substanz überein.

Natriumjodatnatriumchlorid. Die beiden Salze kryst. zu einem Doppelsalz von der Zusammensetzung $3NaCl,2NaJO_3 + 18H_2O$ zusammen, das auch bei der Bereitung von $NaJO_3$ aus JCl_3 und Na_2CO_3, und zwar beim Abdampfen der Lsg. als letztes Krystallisationsprodukt entsteht. Ferner scheidet es sich aus der Mutterlauge von der Bereitung des $NaJO_4$ ($NaJO_3 + NaOH + Cl$) in grossen, glänzenden, luftbeständigen Kryst. des triklinen Systems, von tafelartigem Habitus ab. Erh. verlieren sie H_2O und schmelzen zu einer klaren Flüss., welche O und J entwickelt und einen alkalischen Rückstand lässt. Kaltes H_2O entzieht den Kryst. NaCl; es bleibt $NaJO_3 + 2H_2O$ in Nadeln zurück (Rammelsberg, P. A. **44**. 548; Berzelius, J. **19**. 237; P. A. **115**. 584; J. **1861**. 172). Ein anderes Doppelsalz von NaCl und $NaJO_3$: $NaCl,NaJO_3 + 4H_2O$ erhielt Ditte (Thès. s. l'ac. j.) beim Kochen der $NaJO_3$-Lsg. mit HCl und Verdunsten neben H_2SO_4 in gelben Kryst., die unterhalb 170° H_2O verlieren und sich in H_2O zu einer orangerothen Flüss. lösen.

Natriumjodatnatriumbromid. Wird $NaJO_3$ in einer konz. Lsg. von NaBr gelöst, so fallen beim Abkühlen dünne, farblose Blättchen nieder von der Zusammensetzung: $2NaBr,NaJO_3 + 9H_2O$ (Rammelsberg, Graham-Otto III. **1884**. 323).

Natriumjodatnatriumjodid. Die beiden genannten Salze kryst. aus der konz. (besonders der alkalischen) gemeinschaftlichen Lsg. als Doppelsalz aus (Penny, A. 37. 202). Mitscherlich (P. A. 11. 162; 17. 481) erhielt ein solches, indem er die Lsg. von J in kalter, mässig starker Natronlauge an der Luft (unterhalb) 15° zur Krystallisation verdunstete. Es erscheinen zuerst Säulen von $NaJO_3$, die sich wieder lösen und durch Krystalle des Doppelsalzes ersetzt werden. Die Zusammensetzung wird verschieden angegeben, von Mitscherlich zu $NaJ, NaJO_3 + 10H_2O$, von Ditte: $NaJ, NaJO_3 + 8H_2O$, Marignac und Rammelsberg: $3NaJ, 2NaJO_3 + 20H_2O$, Penny: $3NaJ, 2NaJO_3 + 19H_2O$. Hexagonale Säulen oder Tafeln (Mitscherlich, Marignac, A. Min. [5] 12. 68; J. 1857. 124), an der Luft verwitternd (Penny, Ditte), verlieren bei 100° alles H_2O, zuletzt entweicht O und eine Spur J. Heisses H_2O oder kalter Alk. zerlegt das Doppelsalz in die Komponenten.

Mononatriumperjodat, Natriummetahyperjodat $NaJO_4$ findet sich im Chilisalpeter (Guyard, B. 7. 1040). Es entsteht aus dem Tetranatriumperjodat ($Na_4J_2O_9$) durch Auflösen in wässeriger HJO_4 und Krystallisiren (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 523) und kommt in mehreren Hydratationsstufen vor:

$NaJO_4$ kryst. in durchsichtigen, luftbeständigen, quadratischen Kryst., die sich bei 300° in $NaJO_3$, beim Glühen in NaJ umwandeln und von H_2O leicht zu einer sauer reagirenden Flüss. gelöst werden (Magnus und Ammermüller, Rammelsberg, P. A. 134. 373; J. 1868. 163).

$NaJO_4 + 2H_2O$ kryst. bei 50 bis 60° aus saurer Lsg., verliert bei 140 bis 150° das H_2O und hinterlässt beim Glühen ca. 60% NaJ. Leicht in H_2O lösl., ebenfalls von saurer Reaktion (Langlois, A. ch. [3] 34. 259; J. 1852. 345; Lantsch, J. pr. 100. 65; J. 1867. 162).

$NaJO_4 + 3H_2O$ scheidet sich aus der Lsg. von $Na_4J_2O_9$ in HNO_3 beim Verdunsten in glänzenden, harten Kryst. ab, die in der rhomboedrischen Tetartoëdrie des hexagonalen Systems und zwar hemimorph kryst. (Rammelsberg, Handb. d. kryst. Chem. 1855. 148; Groth, P. A. 137. 436). Von saurer Reaktion, verwittert an der Luft und verliert schnell das Krystallwasser, besonders neben H_2SO_4; bei 300° ist es in $NaJO_3$ umgewandelt (Rammelsberg, P. A. 134. 373; 137. 308; J. 1868. 163; 1869. 222). Die wässerige Lsg. zersetzt sich an der Luft unter Rothfärbung und enthält dann $NaJO_3$.

Trinatriumperjodat, Natriummesohyperjodat Na_3JO_5. Ein Zusatz von $NaJO_4$ zu heisser Natronlauge bewirkt das Erscheinen kleiner sechsseitiger Tafeln des Hydrats: $2(Na_6J_2O_{10}) + 5H_2O = 4Na_3JO_5 + 5H_2O$ (vielleicht auch $Na_3JO_5 + H_2O$). Nimmt äusserst leicht CO_2 auf und verliert bei 180° alles H_2O (Ihre, Om Oefverjodsyr. Mättningskap., Oerebro 1869).

Tetranatriumperjodat, Natriumdimesohyperjodat $Na_4J_2O_9$ bildet sich beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von gleichen Theilen NaOH und $NaJO_3$. H_2O, das J suspendirt enthält, wird mit konz. Natronlauge versetzt, in die dunkelrothe Flüss. Cl eingeleitet, das abgeschiedene J durch NaOH gelöst und wieder Cl eingeleitet, bis die

Farbe verschwunden (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 523; Langlois l. c., Lantsch l. c.).

Aus der Lsg. kryst. ein Hydrat $\mathbf{Na_4J_2O_9 + 3H_2O}$. Dasselbe entsteht auch beim Fällen der Lsg. von $NaJO_4$ mit Natronlauge (Rammelsberg). In kaltem H_2O fast unlösl.; in heissem sehr wlösl. (Magnus und Ammermüller, P. A. 28. 514), sehr leicht aber in verd. HNO_3 (Langlois). Verliert das Krystallwasser erst bei 220°, bei 270° entsteht unter O-Entwickelung $NaJO_3$. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und lässt einen Rückstand von der Zusammensetzung $Na_4J_2O_3$. Dieses Produkt wird von Magnus und Ammermüller als Natriumhypojodit $2Na_2O,J_2O$, von Langlois und Lantsch als Natriumjodat und Natriumjodid $2Na_2J_2O_4,2NaJ$, von Rammelsberg als eine Verbindung von 1 Mol. Na_5JO_6 (Trinatriumperjodat) mit 3 Mol. $NaJ = 3NaJ,Na_5JO_6$, oder (mit grösserem Recht) als eine (durch H_2O zersetzbare) Verbindung von 2 Mol. NaJ mit dem Natriumsuperoxyd Na_2O_3 aufgefasst. Durch stärkeres Glühen geht das genannte Produkt unter Verlust von 2 At. O in ein Gemisch von 2NaJ und Na_2O über (Magnus und Ammermüller). Es zieht aus der Luft H_2O und CO_2 an und färbt sich gelb. In kaltem H_2O löst es sich zu einer alkalischen, später bleichend wirkenden Flüss., die beim Kochen diese Eigenschaft verliert, weil folgende Zersetzung eintritt: $3Na_4J_2O_3 = 4NaJ + 3Na_2O + 2NaJO_3$. Alk. extrahirt NaJ; der Rückstand gibt mit H_2O eine Lsg., aus der $Na_4J_2O_9$ kryst., die aber ausserdem Na_2CO_3 und $NaJO_3$ enthält. Barytsalze fällen aus der Lsg. in H_2O basischüberjodsauren Baryt ($Ba_6J_5O_{12}$?), Ag-Salze ein Gemenge von 3 Mol. AgJ mit 1 Mol. Ag_5JO_6 (Rammelsberg, P. A. 137. 308; J. 1869. 222). Vergl. auch das Glühprodukt von $NaJO_3$.

Reaktionen von $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ gegen Cl, J und KJ wie bei dem entsprechenden K-Salz.

$\mathbf{Na_4J_2O_9 + 4H_2O}$ wird aus der Lsg. von $NaJO_4$ durch NH_3 abgeschieden und geht bei 220° in $NaJO_3$ über.

Ein **Pentanatriumperjodat**, Natriumorthohyperjodat Na_5JO_6 ist vielleicht in dem Zersetzungsprodukt von $Na_4J_2O_9$:$Na_4J_2O_3$ enthalten (s. oben).

$\mathbf{Na_2H_3JO_6}$, ein saures Salz der Orthohyperjodsäure H_5JO_6, erhielt Langlois, als er durch eine kochende Lsg. von gleichen Theilen NaOH und $NaJO_3$ einen Cl-Strom leitete. Nach Kimmins (Soc. 1887. 356; B. 20. 280c) entsteht dieses Salz auch, wenn die Lsg. in der Kälte mit Cl ges. wird; aus der heissen Lsg. wurde ausser $Na_2H_3JO_6$ ein anderes saures Salz: $\mathbf{Na_3H_2JO_6}$ abgeschieden.

Neutralisationswärme von H_5JO_6 mit NaOH-Lsgn. für verschiedene molekulare Verhältnisse (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 297):

H_5JO_6 + NaOH =	+5150 cal.	$^1/_5 H_5JO_6$ + NaOH (gel.) =	+6410 cal.
„ + $^3/_2$ „ =	+16520 „	$^1/_3$ „ „ =	+9910 „
„ + 2 „ =	+26590 „	$^2/_5$ „ „ =	+11290 „
„ + $^5/_2$ „ =	+28230 „	$^1/_2$ „ „ =	+13300 „
„ + 3 „ =	+29740 „	$^2/_3$ „ „ =	+11010 „
„ + 5 „ =	+32040 „	1 „ „ =	+5150 „

Natrium und Fluor.

Natriumfluorid.

Fluornatrium.

NaFl; MG. 42,055; 100 Thle. enthalten 54,68 Na, 45,32 Fl.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Neutralisation von HFl mit NaOH oder Na_2CO_3. Wegen der Schwerlöslichkeit von NaFl fällt dieses aus konz. Na-Salzlsgn. auf Zusatz von wässeriger HFl, leichter noch beim Einleiten von HFl. — 2. Durch Einwirkung von Na_2SiFl_6 auf Na_2CO_3 nach: $Na_2SiFl_6 + 2Na_2CO_3 = 6NaFl + 2CO_2 + SiO_2$. Die Materialien (100 Thle. Na_2SiFl_6, 112 Thle. trockenes Na_2CO_3) werden unter Zusatz von H_2O verrieben, dann gekocht, bis alle CO_2 entwichen, und dem Brei durch viel kochendes H_2O das NaFl entzogen. Aus der Lsg. kryst. nach dem Eindampfen NaFl, die Mutterlauge ergibt nach dem Verdampfen und Glühen ein Gemenge von unlösl. SiO_2 und NaFl (Na_2SiFl_6 wird durch Glühen, namentlich nach Zusatz von Ammoniumkarbonat, unter Entwickelung von $SiFl_4$ zersetzt) (Berzelius). — 3. Kryolith ($Na_6Al_2Fl_{12}$) wird beim Kochen mit Natronlauge (von mindestens 30° Bé.) in NaFl und Natriumaluminat übergeführt; aus der Lsg. kryst. wieder NaFl, das man durch Umkrystallisiren aus heissem H_2O reinigt (Schuch, Dissert. Götting. 1862; A. 126. 108; J. 1863. 193). Auch durch Natriumsilikat wird Kryolith zerlegt, H_2O bringt NaFl in Lsg., und es bleibt ein Niederschlag von Aluminiumsilikat; die noch gelöste Kieselsäure fällt beim Einleiten von CO_2 (Schuch l. c.; Gmelin-Kraut, II. 1. 214). Jean (C. r. 66. 801, 918; W. J. 1868. 199) stellte es durch Zusammenschmelzen von Flusspath, $CaCO_3$, Na_2SO_4 und Kohle dar; H_2O nimmt aus der Schmelze NaFl auf. (Bei der Darstellung sind durchweg Silber-, Platin- oder Bleigefässe zu verwenden.)

Eigenschaften. Kryst. in farblosen, zuweilen opalisirenden Würfeln, bei Gegenwart von Na_2CO_3 in Octaëdern. Geschmack weniger scharf als bei KFl, Reaktion alkalisch. SG. 2,766 (Schröder, Dichtigkeitsmessung 1873). Verknistert in der Hitze und schmilzt bei ungefähr 902° (Carnelley, Soc. 33. 281). In H_2O langsam und wlösl., 4,78 Thle. in 100 Thln. H_2O bei 16° (Berzelius), 4 Thle. bei 15° (Frémy, A. ch. [3] 47. 32). In Alk. fast unlösl. (Berzelius, P. A. 1. 13; Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 21). Schmilzt mit SiO_2 ohne Zersetzung zusammen. Wasserdampf zersetzt es nur theilweise (Schuch, Weldon, W. J. 1866. 127), dagegen überschüssiges $Ca(OH)_2$ vollständig zu NaOH und $CaFl_2$ (Schuch). Lösungswärme —600 cal. (Guntz, C. r. 97. 1888; A. ch. [6] 3. 30; Ch. C. 1884. 163) (nach Favre —200 cal.), Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HFl (gelöst) +16270 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. 1. 157), daraus berechnet die Reaktionswärme NaOH (fest) + HFl (Gas) = NaFl (fest) + H_2O (fest) = +39900 cal. (Guntz).

Fluorwasserstofffluornatrium, saures Fluornatrium NaFl,HFl. NaFl vereinigt sich mit HFl zu dem sauren Salz, das aus der mit HFl übersättigten Lsg. von NaFl in farblosen Rhomboëdern sich abscheidet (vergl. Marignac, A. Min. [5] **12**. 18; J. **1857**. 128). Kryst. wasserfrei. Geschmack rein sauer (Berzelius). In der Hitze entlassen die Kryst. HFl und färben sich milchweiss, beim Glühen mit PbO entweicht H_2O. In kaltem H_2O schwer, leichter in heissem lösl. (Berzelius, P. A. **1**. 13). Lösungswärme —200 cal. bei 12° (Guntz l. c.). Wärmetönung bei der Bildung der Lsg. aus NaFl (fest) + HFl (Gas) = —290 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 158), daraus berechnet die Reaktionswärme: NaFl (fest) + HFl (Gas) = NaFl,HFl (fest) +17100 cal. (Guntz l. c.).

Natrium und Schwefel.

Natriummonosulfid.

Einfach-Schwefelnatrium.

Na_2S; MG. 77,97; 100 Thle. enthalten 58,98 Na, 41,02 S.

Bildung. 1. Na und S verbinden sich beim Erwärmen (auch bei gewöhnlicher T., Winkelblech) unter Feuererscheinung zu Na_2S (Davy; Gay-Lussac und Thénard); dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Na auf S-haltige, anorganische oder organische Stoffe (H_2SO_4, CS_2 etc.) (Bunsen, A. **138**. 257; J. **1866**. 766; Schönne, Fr. **8**. 398; Rosenfeld, B. **24**. 1658; Ch. C. **1891**. [2] 149). — 2. Bildet sich ferner, wenn man NaOH (fest oder gelöst) mit H_2O zur Hälfte sättigt (Vauquelin; Berzelius; Kircher, A. **31**. 399). — 3. S, sowie manche S-haltige Verbindungen zersetzen Na-Salze und es entsteht Na_2S, so beim Erhitzen von S mit Na_2CO_3 (Fordos und Gélis), Schmelzen von NaOH und CaS (Kynaston), Einwirken von H_2S auf schmelzendes NaCl (Kingzett, B. **6**. 75). — 4. Besonders für die Technik von Wichtigkeit ist die Entstehung aus Na_2SO_4 durch Reduktion mit Kohle. Die Zersetzung gelingt leichter als bei K_2SO_4; es entwickelt sich nur CO_2.

Darstellung. Im Laboratorium: Nach Kircher (l. c.) wird H_2S über gestossenes NaOH geleitet; unter Wärmeentwickelung entsteht fleischrothes Na_2S. Die mit H_2S zur Hälfte ges. Lsg. von NaOH gibt beim Abkühlen und Verdunsten ein Hydrat (s. unten). Nach Berthier ist Na_2SO_4 (100 Thle.) mit Kohle (20 Thle.) zu glühen, die fleischrothe oder durch Kohle schwarz gefärbte Masse in heissem H_2O zu lösen; man erhält so ebenfalls ein Hydrat, dessen Lsg., mit Cu digerirt und im H-Strom verdampft, wasserfreies Na_2S als farblose, sehr hygroskopische Masse hinterlässt (Priwoznik, A. **164**. 69). Das Verfahren ist indessen zur Darstellung von reinem Na_2S im Laboratorium nicht geeignet, weil diese Verbindung auch die feuerfestesten Tiegel schnell zerstört und daher durch Silikate etc. verunreinigt erhalten wird. In der Technik hingegen findet das Verfahren

vielfach Anwendung, obgleich sich auch hier der genannte Uebelstand geltend macht. Um das Schmelzen des Na_2S und damit die innige Berührung mit der Gefässwandung zu verhindern, mischt Jean (Bl. [2] 12. 493; J. 1869. 1037) zu 25 Thln. Na_2SO_4, 10 Thln. Holzkohle, 13 Thln. Steinkohle 75 Thle. $BaSO_4$, welches gleichzeitig die Masse porös erhält. Beim Auslaugen geht etwas Ba als BaS in die Lsg. über und gibt mit unzersetztem Na_2SO_4 Na_2S und $BaSO_4$. Weldon ist es gelungen (B. 10. 1976; 11. 265; Ch. C. 1878. 109), in einem stark komprimirten Gemenge von Koks- und Graphitpulver ein vollkommen widerstandsfähiges Material für die Gefässe zu finden; auch Magnesia soll den Anforderungen entsprechen. Weldon bringt Na_2SO_4 und C erst im glühenden Zustande zusammen; die Reaktion geht dann schnell und glatt vor sich und es entsteht fast nur Na_2S. Bemerkenswerth ist das von Helbig (B. 16. 95) angegebene Verfahren zur Na_2S-Darstellung aus Sodarückständen. Eine Mischung von Sodarückständen und Na_2SO_4 wird mit Rohsodaschmelze (im Wesentlichen Gemenge von $CaS + Na_2CO_3$) und H_2O digerirt. Es entsteht zuerst $Ca(OH)_2$ nach: $2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2$; $Ca(OH)_2$ wirkt mit Na_2CO_3 zusammen, wodurch NaOH entsteht, das mit NaSH wieder Na_2S erzeugt. Aus der Lsg. kryst. zuletzt das Hydrat $Na_2S + 9H_2O$. Statt des Na_2SO_4 kann auch eine äquivalente Menge Na_2CO_3 (als Rohsodaschmelze) angewendet werden (Weldon, Ch. Soc. Ind. 1. 429; Ch. C. 1883. 201; Pharm. J. 1882. 483; B. 16. 223).

Eigenschaften. Die Farbe des H_2O-freien Sulfids ist je nach der Bereitungsart verschieden (s. oben). In weniger als drei Viertel seines Gewichts H_2O lösl. (bei 15°) (Baudrimont, Arch. Pharm. [3] 9. 167). Färbt sich an der Luft gelb durch partielle Umwandlung in Natriumpolysulfid, wird aber in der Hitze wieder weiss (Kolb, A. ch. [4] 10. 106). Absorbirt im zugeschmolzenen Glasrohr flüss. NH_3 und verbindet sich damit zu einer orangegelben Masse, ein Theil löst sich; beim Erwärmen mit H_2O entsteht Schwefelammonium (Weyl, P. A. 123. 632). Die Lsg. wird ausserordentlich leicht zu Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ und NaOH oxydirt (Mitscherlich, P. A. 8. 441). Nach Lunge (Chem. Ind. 6. 298; Ch. C. 1883. 824) entsteht bei der Oxydation mit KNO_3 nur Na_2SO_3, das bei höherer T. in Na_2SO_4 übergeht. $KMnO_4$ oxydirt Na_2S und die Natriumpolysulfide in der Kälte unter Bildung von H_2SO_4, Trithionsäure und S; in der Siedehitze wird fast alles S in H_2SO_4 übergeführt (vergl. K_2S) (Hönig und Zatzek, A. W. 88. II. 535). Auch die schwächsten Säuren treiben aus dem gelösten Sulfid H_2S aus (z. B. CO_2 in $NaHCO_3$), auch $Al_2(OH)_6$, Metalloxyde substituiren S durch O. S löst sich in der verd. Lsg. unter Bildung von Polysulfiden (die Bildungswärme von NaSH+NaOH, den Bestandtheilen der Lsg. in H_2O, ist geringer als die von H_2O + einem Polysulfid). Beim Erhitzen einer Lsg. von Na_2S mit S im geschlossenen Rohr entsteht hingegen kein Polysulfid (Filhol, C. r. 93. 590; Ch. C. 1881. 744). Andere Reaktionen wie bei K_2S, ebenso die Konstitution der wässerigen Lsg. (s. auch Gmelin-Kraut II. 1. 175).

Aus der Lsg. kryst. mehrere Hydrate:

$Na_2S + 6H_2O$ scheidet sich zuerst aus der Lsg. in farblosen, rhombisch prismatischen Nadeln aus, die sich schnell in das Hydrat Na_2S

$+ 9H_2O$ umwandeln (Baudrimont, A. P. [3] 9. 167). Auch aus der Mutterlauge des letztgenannten kryst. dieses Hydrat.

Die mit H_2S ges. Lsg. von NaOH in Alk. gibt je nach der T. und dem Prozentgehalte des Alk. verschiedene Hydrate.

$Na_2S + 6H_2O$ entsteht bei niedriger T. (18 bis 22°).

$Na_2S + 5\frac{1}{2}H_2O$ entsteht bei höherer T. (41 bis 45°) und stärkerem Prozentgehalt (Göttig, J. pr. [N. F.] **34.** 229; Ch. C. **1886.** 771; J. pr. **35.** 89; Ch. C. **1887.** 138).

$Na_2S + 9H_2O$ entsteht beim Umkrystallisiren von $Na_2S + 6H_2O$ aus Alk.; es kryst. auch aus der Lsg. von Na_2S in 75%igem Alk. Durchsichtige, farblose oder röthliche, tetragonale Kryst. (Rammelsberg; l'Hermina, J. polyt. **11.** 337). SG. 2,471 (?) (Filhol, A. ch. [3] **21.** 415; J. **1847/48.** 41). Geschmack zuerst hepatisch, dann alkalisch und sehr bitter. Beim Erhitzen im H-Strom entweicht alles H_2O; an der Luft oxydiren sich die Kryst. zu Na_2SO_4; CO_2 zersetzt sie rasch (vergl. Gmelin-Kraut II. **1.** 174).

$Na_2S + 5H_2O$ durch Umkryst. des vorigen Hydrates aus hochprozentigem Alk. gebildet (Göttig l. c.), nach Böttger (A. **223.** 335; B. **12.** 1469; **17.** 3040) aus heissem Alk. in langen, an der Luft verwitternden Prismen krystallisirend; es wird ferner erhalten, wenn man überschüssige Natronlauge auf P_2S_3 einwirken lässt (Lemoine, C. r. **98.** 45; Ch. C. **1884.** 165). Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, bei 180° den Rest des Krystallwassers.

$Na_2S + 4\frac{1}{2}H_2O$ erhielt Sabatier (A. ch. [5] **22.** 14; B. **12.** 2088) durch Verdunsten der Lsg. von $Na_2S + 9H_2O$ im Vakuum oder in einer H_2S-Atmosphäre als weisse Substanz.

Neutralisationswärme von H_2S (gelöst) und 2NaOH (gelöst) +7802 cal., von $2H_2S$ (gelöst) und 2NaOH (gelöst) +15850 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 263), +15500 cal. (Berthelot, A. ch. [4] **30.** 508; [5] **4.** 186) (Folgerung daraus bezüglich des molekularen Zustands von Na_2S in Lsg.). Wärmetönung bei der Bildung aus der Elementen + Lösungswärme = +104000 cal. (J. Thomsen l. c., III. 232), +103200 cal. (Filhol und Senderens, C. r. **96.** 839; Ch. C. **1883.** 375), ebenso nach Sabatier (l. c.); Wärmetönung bei der Bildung der festen Verbindung +88400 cal. (Filhol und Senderens l. c.), +88200 cal. (Sabatier l. c.). Lösungswärme des H_2O-freien Na_2S +7500 cal.; Lösungswärme von $Na_2S + 5H_2O$ (erhalten durch Lösen von gewöhnlichem Na_2S in warmer Natronlauge und rasches Erkaltenlassen) —3300 cal., von $Na_2S + 9H_2O$ —8360 cal., von $Na_2S + 4\frac{1}{2}H_2O$ —2500 cal., von $Na_2S + 20H_2O$ —720 cal. Für weiter abnehmende Konzentration wird die Wärmetönung (dem absoluten Werthe nach) stetig kleiner und ist für $Na_2S + 400H_2O = 0$. Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers: Na_2S (H_2O-frei) + $5H_2O$ = (Na_2S + $5H_2O$) fest +14460 cal., Na_2S (H_2O-frei) + $9H_2O$ = ($Na_2S + 9H_2O$) fest +18860 cal., Na_2S (H_2O-frei) + $4{,}5H_2O$ = ($Na_2S + 4{,}5H_2O$) fest +13600 cal. Reaktionswärme Na_2S (gelöst) + 2HCl (gelöst) = 2NaCl (gelöst) + H_2S (gelöst) = +19200 cal.

Natriumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium NaSH; MG. 55,97; 100 Thle. enthalten 41,08 Na, 57,14 S, 1,78 H. Natronlauge, mit H_2S völlig ges., gibt eine farblose Lsg., aus der sich zerfliessliche, in Alk. lösl. Kryst. von NaSH abscheiden (Berzelius).

Lsg. ist ebenso zersetzlich wie die von KSH (Guéranger, J. chim. 1. 15. 49).

Die wasserfreie Verbindung stellte Sabatier (A. ch. [5] 22. 22; 12. 2088) durch Sättigen von $Na_2S + 9H_2O$ mit H_2O und Verdampfen Lsg. im H_2S-Strom dar.

$NaSH + 2H_2O$ wurde auf gleiche Weise in farblosen, zerfliessen Nadeln erhalten, die hepatischen Geruch besitzen und sich an der t gelb färben. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g (der H_2O-freien bindung) in 100 g H_2O 0,648°, molekulare Gefrierpunktserniedrig 36,3 (Raoult, C. r. 98. 510).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen (Na, S, H, aq) 0490 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 232), Lösungsrme +4400 cal. (Sabatier l. c.). Reaktionswärme: 2NaOH (fest) + S (gasförmig) = 2NaHS + $2H_2O$ (gasförmig) = +16300 cal. Lösungsme von $NaSH + 2H_2O$ —1530 cal. Bei der Aufnahme der 2 Mol. stallwasser werden 5930 cal. frei. Die Verdünnungswärme einer Lsg. der Zusammensetzung $NaSH + 4{,}47H_2O$ ist —720 cal., wird für Zusammensetzungsverhältniss $NaSH + 5{,}68H_2O$ = —1000 cal. und mt dann stetig ab, bis sie für die Lsg. $NaSH + 200H_2O = 0$ ist batier l. c.). Reaktionswärme: NaSH (gelöst) + HCl (gelöst) = NaCl löst) + H_2S (gelöst) = +6000 cal.

(Gay-Lussac und Thénard schliessen aus der Zahl der Masslle H_2S, welche Na zersetzt, und der Masstheile H_2S, welche Säuren NaSH entwickeln, dass in der Verbindung 3 At. Na auf 2S und kommen.)

Natriumdisulfid, Zweifach-Schwefelnatrium Na_2S_2; MG. 109,94; Thle. enthalten 41,82 Na, 58,18 S. Böttger (A. 223. 335; B. 12. 9; 17. 308c) stellte durch Auflösen von S (berechnete Menge) der alkalischen Lsg. von Na_2S ein Hydrat dieses Sulfides: Na_2S_2 + $_2O$ dar. Dasselbe bildet schwefelgelbe Krystalldrusen, die über SO_4 nicht verwittern, bei 100° zu einer rothbraunen Masse schmelzen $3H_2O$ verlieren. Sabatier scheint auf gleiche Weise die H_2O-e Verbindung erhalten zu haben.

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: Na_2S_2 (gelöst) 0460 cal., aus Na_2S (gelöst) + S (fest) = Na_2S_2 (gelöst) +1400 cal., ungswärme +25900 cal. (Sabatier, A. ch. [5] 22. 66).

Natriumtrisulfid, Dreifach-Schwefelnatrium Na_2S_3; MG. 141,92; Thle. enthalten 32,40 Na, 67,60 S. Mit Na_2SO_4 gemengt erhielt Schöne (Dissert. Berl. 1867. 15; J. 1867. 190) durch Schmelzen 100 Thln. Na_2CO_3 mit überschüssigem S bei dunkler Rothglut.

$Na_2S_3 + 3H_2O$ stellte Böttger (l. c.) (auch Sabatier) auf analoge ise wie das Hydrat von Na_2S_2 dar. Goldgelbe Kryst., die bei 100° melzen und dabei $2H_2O$ verlieren. HCl macht aus diesem und den genden Sulfiden H_2S frei, ausserdem entsteht eine Emulsion, aus cher sich allmählich Oeltröpfchen von H_2S_5 absetzen (Rebs, A. . 356; B. 21. 596c). Bei der Vereinigung von Na_2 und S_3 zu $_2S_3$ (in Lsg.) werden 106400 cal. frei; bei der Bildung (ebenfalls Lsg.) aus Na_2S (gelöst) + S_2 3200 cal. Lösungswärme +34000 cal. er +32200 cal.) (Sabatier l. c.).

Natriumtetrasulfid, Vierfach-Schwefelnatrium Na_2S_4; MG. 173,90; 100 Thle. enthalten 26,48 Na, 73,52 S. Ein Produkt annähernd der Zusammensetzung Na_2S_4 gewann schon Vauquelin (A. ch. 6. 32) durch Schmelzen von Na_2CO_3 mit S. Die Schmelze, in wasserfreiem Alk. gelöst, liefert gelbe Nadeln und Würfel. Sabatier (A. ch. [5] 22. 66) erh. in einer trockenen H_2S-Atmosphäre Na_2S mit S. Es hinterbleibt eine rothe, durchsichtige Substanz, die aus der Atmosphäre schnell Feuchtigkeit und O anzieht und sich mit einem gelblichen Ueberzug von S und $Na_2S_2O_3$ bedeckt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel Na_2S_4.

$Na_2S_4 + 6H_2O$ wird dargestellt, indem man Na_2S-Lsg. mit S kocht, im Vakuum verdunstet und mit Alk. mischt; es scheiden sich dann beim Stehen in der Kälte hellgelbe Krystallblätter aus, die bei 25° zu einer dunkelrothen Flüss. schmelzen. Sehr hygroskopisch, in absolutem Alk. schwierig, in Ae. unlösl. (Schöne l. c.). Bei 100° bis 120° gehen 4 Mol. H_2O fort; der Rückstand ist nicht ohne Zersetzung schmelzbar; beim Glühen an der Luft entweichen S und H_2S; es bleibt eine schwarze, beim Abkühlen gelblich werdende Masse, die Na_2SO_4 und Natriumpolysulfide enthält.

$Na_2S_4 + 8H_2O$ erhielt Böttger (A. **223**. 335; B. **12**. 1469; **17**. 308c). Orangerothe, leicht verwitternde Kryst.

Wärmetönung bei der Bildung (der festen Verbindung) aus den Elementen +98400 cal., für die Lsg. von Na_2S_4 +108200 cal.; bei der Bildung aus Na_2S (gelöst) + S_3 = Na_2S_4 (fest) +10200 cal. (den gleichen Werth fanden Filhol und Senderens, C. r. **96**. 839; Ch. C. **1883**. 375). Reaktionswärme Na_2S_4 (gelöst) + H_2S (gelöst) = 2NaSH (gelöst) + S_3 (fest) = +2800 cal. Die S-Atome, welche sich mit den niederen Sulfiden zur Bildung der Polysulfide vereinigen, werden mit gleicher Energie gebunden (d. h. bei ihrer Aufnahme werden gleiche Wärmemengen entwickelt). Dieser Umstand, sowie die Erscheinung, dass beim Vermischen von Na_2S- mit Na_2S_4-Lsgn. keine Wärme frei wird, legen es nahe, die Natriumpolysulfide als Mischungen niederer und höherer Sulfide (Na_2S_5 etc.) aufzufassen (Sabatier l. c.).

Natriumpentasulfid, Fünffach-Schwefelnatrium Na_2S_5; MG. 205,88; 100 Thle. enthalten 22,33 Na, 77,67 S. Die durch Kochen von Na_2S mit S bereitete, stark eingedampfte Lsg. scheidet in der Kälte nierenförmige Massen von der Zusammensetzung Na_2S_5 ab (vielleicht ein Gemenge von Na_2S_4 und S) (Schöne l. c.). Chapman (Ch. N. **41**. 170; B. **13**. 1590) erhielt es durch Zusammenschmelzen der Elemente nach den erforderlichen Verhältnissen. Durch Alk. wird Na_2S_5 extrahirt, das beim Verdunsten der Lsg. als amorphe Masse hinterbleibt.

$Na_2S_5 + 8H_2O$ kryst. aus der sehr konz. Lsg. von S in Na_2S-Lsg. bei niederer T. (orangeroth); es zersetzt sich bei 100° im H-Strom (Böttger l. c.). Das nach Chapman bereitete Na_2S_5 ist sehr leicht zersetzlich. Zerfällt in der Hitze in Na_2S_4 und S (bei Gegenwart von S findet die Zersetzung nicht statt). Die Lsg. in H_2O absorbirt nur beim Erwärmen beträchtliche Mengen S, die sich beim Erkalten wieder ausscheiden. O wird begierig aufgenommen und bewirkt die Bildung von $Na_2S_2O_3$ (Chapman l. c. vermuthet, dass vor-

übergehend die Verbindungen Na_2S_4O und $Na_2S_3O_2$ entstehen). Die wässerige Lsg. entwickelt beim schwachen Erwärmen H_2S, gleichzeitig bildet sich wieder $Na_2S_2O_3$, niemals aber (auch nicht beim Kochen) fällt S aus (ein Beweis, dass alles S in Na_2S_5 wirklich atomistisch gebunden ist). Wird die Lsg. mit Bleihydroxyd gekocht, so entstehen NaOH, S und PbS, weiterhin durch Zusammenwirken von NaOH und S $Na_2S_2O_3$ und Na_2S_5 (Geuther, A. 226. 232; B. 17. 602c; Böttger l. c.). Letzterer nimmt an, dass Na_2S_5 in Na_2S und 4S gespalten wird und ersteres sich mit $Pb(OH)_2$ umsetzt. Wegen dieser Reaktion kann die Konstitution Na_2S_5 nicht, wie Drechsel (J. pr. [2] 4. 20) annimmt, als analog der von Natriumsulfat $\left(\overset{VI}{S}\begin{array}{l}=S\\=S\\-SNa\\-SNa\end{array}\right)$ aufgefasst werden.

Natronschwefelleber. Wird durch Schmelzen von Na_2CO_3 mit der gleichen Menge S bereitet. Wie die Kalischwefelleber eine leberbraune, zerfliessliche, in H_2O llösl. Masse, die Natriumpolysulfid, wahrscheinlich Na_2S_4, und Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ enthält. Auch Natron gibt mit überschüssigem S ein Gemenge von Natriumpolysulfid und -thiosulfat. Die Wärmeentwickelung bei der Reaktion mit Natronlauge wird mit abnehmendem Gehalt derselben geringer; auf sehr verd. Natronlauge wirkt S weder in der Kälte noch in der Wärme ein (Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 376).

Natriumhyposulfit $NaHSO_2$ (Schützenberger) oder $Na_2S_2O_4$ (Bernthsen). Siehe Bd. I. S. 617. Scurati-Manzoni (G. 14. 361; Ch. C. 1885. 919) empfiehlt, zur Darstellung statt Zn das Gladstone-Tribe'sche Kupferpaar anzuwenden; es sollen auch sehr verd. Lsgn. von Na_2SO_3 dadurch reduzirt werden. Beim längeren Aufbewahren der Lsg. wandelt es sich theilweise in Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ um (Wagner, D. 225. 382; Ch. C. 1877. 673).

Natriumsulfit.

Na_2SO_3; MG. 125,84; 100 Thle. enthalten 36,54 Na, 25,41 S, 38,05 O.

Wurde schon von Mitscherlich (P. A. 12. 140) beobachtet.

Als sicher existirend sind das wasserfreie Salz und ein Hydrat $Na_2SO_3 + 7H_2O$ anzunehmen. Das letztere wird dargestellt, indem man zu einer mit SO_2 ges. Lsg. von Na_2CO_3 die gleiche Menge des vorher angewandten Na_2CO_3 zufügt. Die Lsg. setzt beim Stehen an der Luft oder neben H_2SO_4 wasserhelle, monokline Prismen von $Na_2SO_3 + 7H_2O$ ab (Rammelsberg, P. A. 67. 246; 94. 507; Röhrig, J. pr. 145. 222; Marignac, A. Min. [5] 12. 30; J. 1857. 118). Geschmack schweflig, Reaktion alkalisch. SG. 1,561 (Buignet). Die Kryst. werden an der Luft trübe, verlieren unterhalb 150° alles H_2O, ohne zu schmelzen, erst bei stärkerer Hitze schmelzen sie zu einem gelb-

rothen Gemenge von 1 Mol. Na_2S und 3 Mol. Na_2SO_4 (Rammelsberg l. c.; Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. **1800**. [2] 405).

Aus der alkalischen Lsg. kryst. bei gewöhnlicher T., aus neutraler Lsg. beim Erwärmen das wasserfreie Salz, das vollkommen luftbeständig ist (Schultz-Sellack, J. pr. [2] **2**. 459; J. **1870**. 304). Zur Darstellung desselben im Grossen hat Tauber (B. **21**. 763c) folgende Methode vorgeschlagen: In die Lsg. von NaCl werden unter Abkühlen NH_3 und SO_2 eingeleitet bis eben die Reaktion beginnt; es fällt ein Doppelsulfit von der Zusammensetzung $2Na_2SO_3, (NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$ aus, das beim Erhitzen NH_3 und SO_2 abgibt; der Rückstand ist Na_2SO_3.

$\mathbf{Na_2SO_3 + 10H_2O}$ beschreibt noch Muspratt (A. **50**. 268; **64**. 240), $\mathbf{Na_2SO_3 + 6H_2O}$ Rammelsberg (P. A. **94**. 507), Schultz-Sellack und Röhrig gelang es nicht, eines von diesen Hydraten wieder darzustellen.

In Lsg. wird Na_2SO_3 durch J zu Na_2SO_4 oxydirt (Spring, B. **7**. 1160). $KMnO_4$ oxydirt es in saurer Lsg. unvollkommen, in alkalischer und neutraler vollständig unter Abscheidung eines braunen Kaliummanganits (Hönig und Zatzek, A. W. **88**. [2] 529). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +261000 cal., aus SO_2 (Gas) + Na_2O (fest) +91500 cal. (de Forcrand, C. r. **98**. 738). Neutralisationswärme von $^1/_2$ SO_2 (gelöst) + Na_2O (gelöst) = +14660 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **1**. 169), von SO_2 (gelöst) + Na_2O (gelöst) = +28970 cal. (J. Thomsen), +30400 cal. (de Forcrand l. c.). Lösungswärme von $Na_2SO_3 + 7H_2O$ = —11100 cal., von Na_2SO_3 (anhydrisch, aus dem Hydrat durch Erhitzen auf 50°dargestellt) +1250 cal. Bei der Aufnahme von $7H_2O$ Krystallwasser werden 1360 cal. frei (de Forcrand, A. ch. [6] **3**. 242).

Anwendung, Wird wie Natriumthiosulfat als Antichlor benutzt; wirkt konservirend und wird deswegen den Zuckersäften, auch dem Wein zugesetzt, sowie dem in der Weissgerberei verwendeten Eigelb.

$\mathbf{K_2SO_3, Na_2SO_3 = KNaSO_3}$ entsteht, wenn Natriumamalgam auf Kaliumthiosulfat ($K_2S_2O_3$) oder Kaliumtrithionat einwirkt (Spring, B. **7**. 1161). Krystallisirbar. Dieselbe Verbindung stellte Hartog (Am. Journ. of Pharm. **20**. Nr. 3; Repert. **1**. 174; C. r. **109**. 179; Ch. C. **1889**. [2] 397) dar, indem er Natronlauge zu K_2SO_3 (anhydrisch) fügte; aus der konz. Lsg. schied sich zuerst $Na_2SO_3 + 7H_2O$, dann das Doppelsulfit, endlich K_2SO_4 (in Folge Oxydation) ab. Lösungswärme —2710 cal. Wärmetönung bei der Bildung des Doppelsalzes aus den Komponenten (beide in festem Zustande) +3760 cal., (beide in Lsg.) —11010 cal.

$\mathbf{NaKSO_3 + 2H_2O}$ erhielten Röhrig (J. pr. **145**. 250), Schwicker (B. **22**. 1728) und Barth (Z. phys. Chem. **9**. 170) aus einer konz. Lsg. von Na_2CO_3 in $KHSO_3$-Lsg. in Nädelchen, resp. harten, gelblichen Kryst.; der letztere auch durch Neutralisation von $NaHSO_3$ mit $KHCO_3$ und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 in gelblichen, undeutlichen Kryst. Die (Strecker'sche) Reaktion gegen C_2H_5J im zugeschmolzenen Rohre bei 400° erwies, dass die auf verschiedene Weise dargestellten Salze isomer sind; aus dem einen resultirt die Doppelverbindung $4C_2H_5SO_3K, NaJ$, aus dem andern $4C_2H_5SO_3Na, KJ$. (Hierin

liegt eine Bestätigung der Ansicht, dass in der schwefligen Säure H_2SO_3 und deren neutralen Salzen die H-, resp. Metallatome verschiedenartig gebunden sind, Schwicker l. c.). $KNaSO_3$ vereinigt sich mit 1 Mol. $NaHSO_3$ zu komplizirteren Verbindungen. Von solchen sind dargestellt:

$KNa_2H(SO_3)_2 + 4H_2O$, auch durch Sättigen einer Lsg. von $NaHSO_4$ mit K_2CO_3 in weissen Krystalltafeln erhalten, die an der Luft SO_2 verlieren, in H_2O llösl. sind und sauer reagiren. Die konz. Lsg. von Kaliumnatriumsulfit gab, mit der äquivalenten Menge $KHSO_3$ vermischt, glänzende, wasserhelle Prismen von der Zusammensetzung: **$NaK_2H(SO_3)_2 + 3H_2O$** (Schwicker l. c.).

Saures Natriumsulfit $NaHSO_3$ wird aus einer mit SO_2 ges. konz. Lsg. von Na_2CO_3 durch Krystallisation oder Ausfällen mit Alk. erhalten (Gay-Lussac; Welter; Muspratt; Röhrig, J. pr. **145**. 223). Trübe, Lackmus röthende Kryst. von schwefligem Geschmack. In H_2O ziemlich schwierig lösl. (schwerer als $NaHCO_3$) und durch Alk. aus der Lsg. fällbar. Zersetzt sich an der Luft unter SO_2-Entwickelung, beim Erhitzen entweichen S und SO_2, Na_2SO_4 bleibt zurück; im zugeschmolzenen Rohr zerfällt es nach: $6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O$ (Barbaglia und Gucci, B. **13**. 2325; Ch. C. **1881**. 114). Eine verd. Lsg. von J in KJ wirkt ein nach: $2NaHSO_3 + J_2 = 2NaJ + H_2S_2O_6$ (Sokolow und Malcewsky, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **1881**. [1] 169; B. **14**. 2058; Ch. C. **1881**. 434; siehe auch Otto, A. **229**. 171; Ch. C. **1891**. [2] 49); nach Spring und Bourgeois (A. **229**. 707; Ch. C. **1892** [1] 145, 372) entsteht keine Dithionsäure, die Reaktion verläuft vielmehr folgendermassen: $2NaHSO_3 + 2J_2 + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 4HJ$. Neutralisationswärme von $2SO_2$ (gelöst) + 2NaOH (gelöst) = +31740 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 169), +33300 cal. (de Forcrand, C. r. **98**. 739).

$NaHSO_3 + 4H_2O$ gibt Clarke an.

$2(Na_2O, 2SO_2) + H_2O$ (wahrscheinlich $2NaHSO_3 + Na_2S_2O_5$) erhielt Rammelsberg aus der warmen sauren Lsg. der vorigen in kleinen, glänzenden Prismen; Röhrig bestätigt die Existenz desselben.

Natriumpyrosulfit $Na_2S_2O_5$ entsteht durch Uebersättigen einer konz. Sodalsg. (oder Lsg. von Natriumalkoholat, Endemann, A. **140**. 337) mit SO_2, es kryst. aus der erkalteten Lsg. wasserfrei (Schultz-Sellack, J. pr. **110**. 459; Röhrig, J. pr. **145**. 224). Zur Darstellung im Grossen ist empfohlen worden, gasförmiges SO_2 in trockenes $Na_2CO_3 + H_2O$ einzuleiten (Carey und Hurter, B. **17**. 33c). Verliert an der Luft allmählich SO_2 und geht in Na_2SO_4 über; bei vorsichtigem Erhitzen auf 80° entwickelt es 1 Mol. SO_2, bei raschem Erhitzen S und SO_2, Na_2SO_4 bleibt zurück (Schultz-Sellack l. c.).

Wärmetönung bei der Bildung aus $2SO_2$ (Gas) + Na_2O (fest) = +109800 cal., aus den Elementen +348400 cal., aus SO_2 (Gas) + Na_2SO_3 (anhydrisch) = +18800 cal. Lösungswärme —5240 cal. bei 10°. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Na_2CO_3 auf die Lsg. werden 28200 cal. entwickelt. Eine Zersetzung des Salzes in der Lsg. konnte aus den thermischen Messungen bei der Reaktion mit Na_2CO_3 nicht sicher festgestellt werden (vergl. $K_2S_2O_5$) (de Forcrand, C. r. **98**. 739).

$4NaKS_2O_5 + 9H_2O$ erhielt Hartog (Am. Journ. of Pharm. **20**. Nr. 3; Ch. C. **1889**. [2] 397; **1892**. [2] 200) durch Sättigen einer

Lsg. von 2 Mol. Na_2CO_3 mit SO_2 und Zufügen von 1 Mol. K_2CO_3. Grosse Kryst., die oberhalb 90° zersetzt werden. Lösungswärme —30390 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus $2Na_2S_2O_5$ (fest) + K_2O (gelöst) = $4SO_2, 2Na_2O, K_2O$ (gelöst) + 16810 cal.; aus $2Na_2SO_3$ (fest) + $K_2S_2O_5$ (fest) + $9H_2O$ = + 25,88 cal.

Natriumsulfat.

Normales oder neutrales Natriumsulfat.

Na_2SO_4; MG. 141,81; 100 Thle. enthalten 32,43 Na, 22,55 S, 45,02 O.

Geschichtliches. Zum ersten Male beschrieben wurde dieses Salz (mit 10 Mol. H_2O) von Glauber (in der Schrift „De natura salium, 1658"), welcher es aus dem Rückstand von der Darstellung der HCl mittelst NaCl und H_2SO_4 gewann. Wegen seiner angeblich sehr heilkräftigen Wirkungen nannte man es früher Sal mirabile Glauberi (siehe Roscoë-Schorlemmer, II. **1879**. 98).

Vorkommen. Wasserfrei als Thénardit (z. B. in Spanien), in Doppelsalzen: Glauberit ($CaSO_4$,Na_2SO_4), Astrakanit oder Blödit (Na_2SO_4, $MgSO_4$, $4H_2O$) (Stassfurth). Mit anderen natürlichen Na-Verbindungen (Trona, Boronatrocalcit) kommt es gelegentlich zusammen vor. Wasserhaltiges Na_2SO_4 findet sich z. B. in Spanien in bedeutenden Lagern (siehe Graham-Otto, III. **1884**. 327; Gmelin-Kraut, II. 1. 182). Gelöst ist es in den meisten natürlichen Wässern enthalten, in Salzseen (Russland), Mineralwässern, besonders auch Salzsoolen.

Bildung und Darstellung. Die in der Technik gebräuchlichen Methoden haben zum Theil in den einfachsten Bildungsreaktionen ihre Grundlage, wie die Zersetzung von NaCl oder $NaNO_3$ durch H_2SO_4. Näheres hierüber siehe bei Sodafabrikation nach Leblanc. Sehr mannigfaltig sind die (ebenfalls technischen) Darstellungsweisen, bei welchen man nicht eben die Gewinnung von Na_2SO_4, sondern die vollständige Ausnutzung der von der Natur gebotenen S- und Nahaltigen Materialien (Salzwasser, Abraumsalze) im Auge hat. Na_2SO_4 lässt man hierbei stets durch doppelte Umsetzung sich bilden. Als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Kochsalzes wird es aus der Mutterlauge des Meerwassers, besonders auch aus dem Pfannenstein, der beim Versieden der Salzsoole bleibt (siehe NaCl) dargestellt. Letzterer besteht wesentlich aus dem Doppelsalz $CaSO_4$, Na_2SO_4, mit NaCl gemengt; durch kaltes H_2O wird ihm zuerst NaCl entzogen, dann das Doppelsalz zerlegt und Na_2SO_4 in Lsg. gebracht. Aus dem Lösungsgemisch von $MgSO_4$ (Kieserit) und NaCl kryst. in der Winterkälte (bei —3°) Glaubersalz, während $MgCl_2$ gelöst bleibt. Das Verfahren ist auch auf die bei der Darstellung von NaCl aus dem Meerwasser bleibende Mutterlauge anwendbar (W. J. **185**. 289; **1868**. 280; **1875**. 392). Dieselbe Umsetzung findet, auch unter gleichen Bedingungen, zwischen $FeSO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ und NaCl statt. $MgSO_4$ und $FeSO_4$

ergeben auch beim Glühen mit NaCl Na_2SO_4; im ersten Falle entweicht HCl und es bleibt neben Na_2SO_4 etwas $MgSO_4$ (Ramon de Luna, A. 96. 104; J. 1855. 853), im zweiten Falle verflüchtigt sich $FeCl_3$, ein Theil des Fe bleibt als Fe_2O_3 zurück, Cl entweicht. Aus $MgSO_4$ wird es beim Fällen der Magnesia alba als Nebenprodukt gewonnen.

Als geeignete Verfahren werden noch angegeben: Man calcinirt NaCl mit Schwefelkies (oder Schwefelkies haltender Braunkohle) und extrahirt aus dem Produkt Na_2SO_4 durch H_2O. Vogl und Figge (B. 19. 1890) mischen NaCl und Gips mit MgO und glühen mit überhitztem Wasserdampf; HCl entweicht und ein Gemenge von Na_2SO_4, CaO und MgO bleibt zurück. Statt MgO kann auch SiO_2 und CaO, statt $CaSO_4$ auch $MgSO_4$ verwandt werden. Baur (Patentbl. 11. 621; Ch. C. 1890. [2] 776) empfiehlt, Kryolith ($Na_6Al_{12}Fl_{12}$) mit Gips zusammenzuschmelzen oder beides mit H_2O zu erh. Das Produkt ist ein Gemenge von Na_2SO_4, $CaFl_2$ und Al_2Fl_6, aus dem Na_2SO_4 ausgelaugt wird. Bei allen diesen Verfahren gewinnt man Na_2SO_4 als Glaubersalz. Ueber andere Methoden siehe Gmelin-Kraut (II, 1. 182); Wagner (Regesten der Sodafabrikation 1866).

Zur Darstellung von wasserfreiem Na_2SO_4 aus dem häufiger vorkommenden Glaubersalz erh. man die ges. Lsg. auf eine T. von 33 bis 40°; es kryst. dann das wasserfreie Salz aus. Eine stark alkalische Lsg. gibt schon bei gewöhnlicher T. das wasserfreie Salz (Schultz-Sellack, J. pr. [2] 2. 459; Ch. C. 1871. 67). Glaubersalz, das bei 40 bis 50° im Wasserdampf geschmolzen wurde, scheidet bei Zusatz von $MgSO_4$ oder NaCl oder beidem das wasserfreie Salz ab (Pechiney, B. 11. 1701; Ch. C. 1878. 816).

Eigenschaften. Das wasserfreie Salz kryst. in Octaëdern des rhombischen Systems (Mitscherlich, P. A. 12. 138). Geschmack bitter und salzig. SG. 2,655 als Mittel aus vielen Bestimmungen von Filhol, Karsten, Quincke, Kremers etc., beim S. 2,104 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). S. 861 oder 865° (Carnelley, Soc. 29. 489; 33. 273), 843° (V. Meyer und Riddle, B. 26. 2443; Ch. C. 1893. [2] 1079). In Weissglühhitze verflüchtigt es sich, bei unvollständiger Verdampfung reagirt der Rückstand alkalisch (Boussingault, A. ch. [4] 12. 427; J. 1867. 151). Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Gasflamme, die von NaCl = 1 gesetzt, = 0,066 (Bunsen, A. 138. 263; J. 1866. 770). Etwas hygroskopisch. Löst sich bei niederer T. unter Wärmeabsorption, bei 21° und höherer T. unter Wärmeentwickelung (Berthelot, C. r. 78. 1712; Ch. C. 1874. 472). Die Lösungswärme ist um so grösser, je höher die T.; bei 40° steigt die T. um 2,1°, bei 100° um 10,4° (de Coppet, C. r. 79. 167; Ch. C. 1874. 530). Löslichkeit und Verhalten der Lsgn. siehe unten. In ges. NH_3-Flüss. ist Na_2SO_4 viel leichter lösl. als K_2SO_4 (1 Liter H_2O, bei 20° mit NH_3 ges., löst 6,32 g Na_2SO_4) Giraud (Bl. 43. 552; Ch. C. 1885. 530; B. 18. 427 c).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2SO_4 in 100 g H_2O 0,297° (Rüdorff, P. A. 116. 55; J. 1862. 20); nach Raoult (A. ch. [5] 21. 404) 0,249°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 35,4. Spez. Wärme zwischen 28 und 57° 0,2293 (Schüller, P. A. 136. 70. 235) zwischen 17

und 98° 0,23115 (Regnault, A. ch. [3] **1.** 129; P. A. **53.** 60, 243). Spez. Wärme (bei 18°) für Lsgn. der Zusammensetzung: $Na_2SO_4 + 65H_2O = 0,892$, $Na_2SO_4 + 100H_2O = 0,920$, $Na_2SO_4 + 200H_2O = 0,955$ (J. Thomsen, P. A. **142.** 337); für Lsgn., enthaltend auf 2 Aeq. Na_2SO_4:

	25	50	100	200 Aeq. H_2O	
		0,8753	0,9250	0,9376	zwischen 19 u. 24°
Mol.-Wärme		912	1796	3583	
Spez. Wärme	0,8191	1,8784	0,9270	0,9596	zwischen 21 u. 52°
Mol.-Wärme	485	915	1800	3591	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. N. **1876.** 289).

Elektrisches Leitungsvermögen, bezogen auf das von Hg = 1, = 3680.10^{-8} (Braun, B. 7. 960). Optische Refraktion einer verd. Lsg. $\mu = 0,271$, Mol.-Refraktion (μ.M) 38,5 (Doumer, C. r. **110.** 41).

$Na_2SO_4 + H_2O$. J. Thomsen gibt an (B. **11.** 2042), dieses Hydrat beim Erhitzen einer bei 30° ges. Lsg. von Glaubersalz erhalten zu haben; es verliert das Mol. H_2O schon beim schwachen Erwärmen. Dieses H_2O-Mol. wird nach ihm unter viel bedeutenderer Wärmeentwickelung (2300 cal.) aufgenommen, als die übrigen 9 im Glaubersalz (1870 cal.). De Coppet bestreitet die Existenz dieses Hydrats (B. **12.** 248).

$Na_2SO_4 + 7H_2O$. Glaubersalz (22 Thle.) wird in heissem H_2O (10 Thln.) gelöst und in einem Kolben erh., der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, durch welchen zwei nach abwärts gebogene Glasröhren gehen (d. h. unter Abschluss der äusseren Luft). Nach dem Erkalten saugt man 40° warmen Alk. (vom SG. 0,835) ein; es kryst. dann nur dieses Hydrat in durchsichtigen rhombischen oder tetragonalen Säulen (Faraday, P. A. **6.** 82; Marignac, A. Min. [5] **12.** 43; J. **1857.** 138; de Coppet, Bl. [2] **17.** 146). An der Luft werden die Kryst. trübe und matt; die bei Luftzutritt ausgeschiedenen werden schnell weiss und es bildet sich $Na_2SO_4 + 10H_2O$ (Ziz, Schw. 15. 166). Beim Erwärmen verlieren sie allmählich alles H_2O und werden zugleich trübe (Löwel, A. ch. [3] **33.** 334; J. **1851.** 333).

$Na_2SO_4 + 10H_2O$. Glaubersalz, Sal mirabile Glauberi, kryst. aus der Lsg. unter den gewöhnlichen Verhältnissen, an freier Luft, beim Verdunsten oder Erkalten der Lsg. unterhalb 33°. Bei der Krystallisation dehnt sich die Lsg. aus, um so stärker, je verdünnter sie ist (Lefebvre, C. r. **70.** 684; Ch. C. 1870. 258; Selmi, J. ph. **8.** 123; Berzelius, J. **26.** 52), gleichzeitig steigt die T. (von 0° bis 17,5 und 18°), bei Kryst. übersättigter Lsgn. bis über 32° (Löwel). Sehr grosse monokline Kryst., von lang-prismatischem Habitus (Rammelsberg, Kryst. Chem. 83; Neueste Forschungen 35). SG. 1,481 (Mittel der Bestimmungen von Stolba, Schiff, Filhol etc.). 1,462 (ebenfalls Mittelwerth) (Clarke, Const. of nat. I. 1873). An der Luft verwittern sie und verlieren alles H_2O (Gay-Lussac, Mulder). Schmelzen theilweise bei 33°, indem sich wasserfreies Salz ausscheidet, ein anderer Theil im Krystallwasser gelöst bleibt (Faraday, Löwel). Während des Schmelzens ändert sich nach Debray (C. r. **66.** 194) die Tension des entweichenden Wasserdampfes nicht. Kalter Alk.

entzieht dem gepulverten Glaubersalz kein H_2O; bei 37,5° entsteht ein Salz mit 32,5% H_2O ($4H_2O = 33,6$%); auch aus der kaltges. Lsg. wird Glaubersalz durch Alk. gefällt (Brandes und Firnhaber, Br. Arch. **7.** 151). Aus der übers. Lsg. scheidet Alk. $Na_2SO_4 + 7H_2O$ aus (Schiff, A. **106.** 111; J. **1858.** 50), aus einer gewöhnlichen Lsg. Alk. von 36 bis 40° dasselbe Hydrat (Löwel). Löslichkeit in Alk. von 10 Gewichtsprozent bei 15° = 14,35, von 20 Gewichtsprozent 5,6, von 40 Gewichtsprozent 1,3 (Schiff, A. **118.** 365; J. **1861.** 87). $Na_2SO_4 + 10H_2O$ löst sich unter Wärmeabsorption in H_2O. Beim Vermischen von 30 Thln. der Kryst. mit 100 Thln. H_2O von 12,5° sinkt die T. um 6,8° (Rüdorff, B. **2.** 68; J. **1869.** 223; siehe auch Hanamann, Pharm. Viertelj. **13.** 7).

Die Löslichkeit in H_2O steigt von 0 bis 34° mit der T., wie die folgende Tabelle ausweist:

T.	0	10	15	18	20°
Löslichkeit	5,02	9,00	13,20	16,80	19,40 (Na_2SO_4)
T.	25	26	30	33	34°
Löslichkeit	28,00	30,0	40,0	50,76	55,0 (Na_2SO_4)

Bei 34° (wo das Salz im Krystallwasser zu schmelzen beginnt) und höherer T. geht $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in das wasserfreie Salz über. Zugleich vermindert sich allmählich die Löslichkeit von circa 55 auf 49,53 (gelegentlich kann man auch bei 36 bis 40° 55 bis 56 Na_2SO_4 auf 100 H_2O vorübergehend in Lsg. erhalten). Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt von 17 bis 18° an stetig ab; vergl. dazu die folgenden Tabellen:

Durch Schmelzen von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ erhaltene Lsg.:

T.	18	20	25	26	30	33	34	36°
Löslichkeit	53,25	52,76	51,53	51,31	50,37	49,71	49,53	49,27

Lsg. des Glaubersalzes von über 34°:

T.	35	40	45	50	55	60	65	70°
Löslichkeit	50,2	48,8	47,7	46,7	45,9	45,3	44,8	44,4 (Na_2SO_4)
T.	75	80	85	90	95	100	103,5°	
Löslichkeit	44	43,7	43,3	43.1	42,8	42,5	42,2 (Na_2SO_4)	

Unterhalb 17° bilden sich aus der Lsg. des wasserfreien Salzes Kryst. von $Na_2SO_4 + 7H_2O$ (wenn nicht in Folge von Luftzutritt oder Einführung von Glaubersalzkryst. $Na_2SO_4 + 10H_2O$ ausgeschieden wird). Die Löslichkeit von $Na_2SO_4 + 7H_2O$ steigt von 0 bis 26° mit der Temperaturzunahme:

T.	0	10	13	15	16	17°
Löslichkeit	19,62	30,49	34,27	37,43	38,73	39,99 (Na_2SO_4)
T.	18	19	20	25	26°	
Löslichkeit	41,63	43,35	44,73	52,94	54,97 (Na_2SO_4)	

Bei 27°, dem S., geht dieses Hydrat wieder in das wasserfreie Salz über.

Die Löslichkeit von Na_2SO_4 ist somit für gewisse T. eine mehrfache, und zwar zwischen 0 und 18° zweifach (von $Na_2SO_4 + 7H_2O$ und $Na_2SO_4 + 10H_2O$), zwischen 18 und 26° dreifach (von Na_2SO_4,

$Na_2SO_4 + 7H_2O$ und $Na_2SO_4 + 10H_2O$), von 26 bis 34° wiederum zweifach (von Na_2SO_4 und $Na_2SO_4 + 10H_2O$), oberhalb 34° besteht für jede T. nur ein Werth (von Na_2SO_4) (Löwel, A. ch. [3] **49**. 32).

Im Zusammenhang mit der Aenderung der Löslichkeit bei 34° steht die von Nicol (B. **15**. 1931) beobachtete plötzliche Aenderung des Ausdehnungskoëffizienten des Glaubersalzes; während derselbe bis zu jener T. 0,000470 ist, sinkt er gleich oberhalb bis auf 0,000385.

Nach Tilden und Shenstone (Soc. **35**. 345; B. **16**. 2486) nimmt die Löslichkeit zwischen 160 und 250° wieder zu.

Tabellen über die Löslichkeit von Na_2SO_4 sind noch aufgestellt worden von: Brandes und Firnhaber (Br. Arch. **7**. 151), Pfaff (A. **99**. 224; J. **1856**. 275), C. Möller (P. A. **117**. 386; J. **1862**. 11), Diacon (J. **1866**. 61). SG. der Lsgn. bei 15° (Gerlach, Fr. **8**. 287):

Prozentgehalt	1	2	3	4	5	6	
SG.	1,0091	1,0182	1,0274	1,0365	1,0457	1,0550	(Na_2SO_4)
Prozentgehalt	7	8	9	10	11		
SG.	1,0644	1,0737	1,0832	1,0927	1,1025		(Na_2SO_4)

Prozentgehalt	1	2	3	4	5	
SG.	1,004	1,008	1,013	1,016	1,020	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
Prozentgehalt	6	7	8	9	10	
SG.	1,024	1,028	1,032	1,036	1,040	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
Prozentgehalt	11	12	13	14	15	
SG.	1,044	1,047	1,052	1,056	1,060	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
Prozentgehalt	16	17	18	19	20	
SG.	1,064	1,069	1,073	1,077	1,082	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
Prozentgehalt	21	22	23	24	25	
SG.	1,086	1,090	1,094	1,098	1,103	$Na_2SO_4 + 10H_2O$
Prozentgehalt	26	27	28	29	30	
SG.	1,107	1,111	1,116	1,120	1,125	$Na_2SO_4 + 10H_2O$

Andere Bestimmungen: Schiff (A. **108**. 326; J. **1858**. 37; A. **110**. 70; J. **1859**. 42) etc., siehe Gmelin-Kraut (II. **1**. 190). Mac Gregor (Ch. N. **62**. 223 und 232; Ch. C. 1890. **2**. 939) stellte eine Beziehungsgleichung auf zwischen Dichte und Prozentgehalt bei verschiedenen Tn.: $D_t = d_t + 0,0091267\ p$, wo D_t = SG. der Lsg. vom Prozentgehalt p an H_2O-freiem Salz bei der T. t, bezogen auf die Dichte (d_t) von reinem H_2O bei derselben T. Ueber die Vol.-Veränderungen der Lsgn. beim Erwärmen siehe Kremers (P. A. **114**. 41; J. **1861**. 60; Marignac, J. **1870**. 108). Sied. der ges. Lsg. 103,17° (Löwel l. c.), 103,5° (Mulder, Scheik. Verh. **1864**. 120), 105° (Kremers), 100,8° (Gerlach).

Aus der kochenden ges. Lsg. scheidet sich zuerst an der Oberfläche wasserfreies Salz, bei 30° Glaubersalz in Kryst. aus. Die bei 50° ges. Lsg. gibt in der Regel erst nach längerem Aufbewahren und bei beschränktem Luftzutritt das letztere Hydrat, unter anderen Umständen auch $Na_2SO_4 + 7H_2O$ (Löwel). Solche übersättigte Lsgn. erkalten langsamer als H_2O und zeigen die Eigenschaften von Lsgn. dieser Art besonders gut. Eine Zusammenstellung der Litteratur, betreffend Untersuchungen über übersättigte Lsgn., siehe Gmelin-Kraut (5. Aufl. I, 9 und II, **1**. 189); bemerkenswerth sind die Arbeiten von Löwel (A. ch. [3] **29**. 62; J. **1850**. 294; A. ch. [3] **33**. 334; J. **1851**. 331),

Schiff (A. **106.** 111; J. **58.** 50; A. **111.** 68; J. **1859.** 53); **Gernez** (C. r. **60.** 833; **61.** 71, 299 und 847; J. **1865.** 74, 78; C. r. **78.** 283); **Tomlinson** (Ch. N. **18.** 2; **20.** 277; J. **1868.** 43; **1869.** 51); de Coppet (C. r. **73.** 1324; Ch. C. **1871.** 401 und 817; J. **1871.** 35; Bl. [2] **17.** 146; C. r. **78.** 194 und 498; Bl. [2] **21.** 561), Liversidge (B. **5.** 941); **Scherbatscheff** (Bl. [2] **21.** 413; Ch. C. 1889. **1.** 275).

Wärmetönung bei der Bildung von Na_2SO_4 aus den Elementen $+328590$ **cal.**, aus $Na_2O + SO_3 = +125590$ cal., aus $Na_2 + O_2 + SO_2 = +257510$ **cal.**, der Lsg. von Na_2SO_4 aus $Na_2 + O_2 + SO_2$ (gelöst) $= +186640$ **cal.** Neutralisationswärme von: Na_2O (gelöst) $+ SO_3$ (gelöst) $= +31380$ **cal.** (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 100), $+31740$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 106, 127); von: H_2SO_4 (fest) $+ 2NaOH$ (fest) $= Na_2SO_4$ (fest) $+ H_2O$ (fest) $= +69400$ cal. (Berthelot l. c.). Bei Einwirkung von 1/4 und 1/2 Mol. SO_3 (gelöst) auf Na_2SO_4 (gelöst) werden 790 resp. 1260 cal. gebunden (J. Thomsen l. c. I. 101, 165). Lösungswärme von $Na_2SO_4 = +460$ cal. (J. Thomsen l. c. III. 122), $+760$ cal. (Berthelot l. c.); beim Lösen in H_2O von 7^0 ist die Wärmetönung $= 0$ (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 305). Ueber die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. siehe J. Thomsen I. 84); Berthelot fand die Formel (für $Na_2SO_4 + 100H_2O$): $0{,}22 + 0{,}0263\,(t-15)$ (A. ch. [5] **29.** 305).

Wärmetönung bei der Bildung von $Na_2SO_4 + H_2O$ aus $2NaOH + SO_3 = +92330$ cal. Lösungswärme dieses Hydrats -1900 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 232). Bei der Aufnahme von 10 Mol. Krystallwasser werden 19220 cal. entwickelt; Lösungswärme dieses Hydrats -18760 cal., -18100 cal. (Berthelot l. c.). Das erste Mol. wird unter Freiwerden von 2360 cal. gebunden; jedes der folgenden gibt nur 1870 cal. (siehe oben). Die Verdünnungswärme ist negativ und kann beträchtliche Werthe erreichen, z. B. für eine Lsg. $Na_2SO_4 + 50H_2O$, verd. mit $800H_2O$ -1480 cal., für die Lsg. $Na_2SO_4 + 400H_2O$, verd. mit $800H_2O$ nur -100 cal. (J. Thomsen l. c. III. 86).

Pickering (Soc. **1884.** 686; B. **18.** 2c; Ch. C. **1884.** 963) fand die Lösungswärme des wasserfreien Na_2SO_4 je nach der Bereitungsart desselben verschieden. Für das bei 150^0 oder niedrigerer T. entwässerte oder durch Kochen der ges. Lsg. wasserfrei ausgeschiedene Salz ist sie $+57$ cal.; für das bis zur Rothglut erh. Salz $+760$ cal., für das vorher geschmolzene $+857$ cal. Das durch Glühen erhaltene Salz (die β-Modifikation) behält beim Aufbewahren seine Lösungswärme; das geschmolzene Salz (α-Modifikation) dagegen ergab nach 3 Monaten eine Lösungswärme von nur $+438$ cal. Pickering behauptet auf Grund dieser Ergebnisse, dass die Wärmemengen, welche bei der Aufnahme der 10 Mol. Krystallwasser entwickelt werden, für alle Mol. gleich sind (im Gegensatz zu J. Thomsen, siehe oben). Denn setzt man die Lösungswärme des H_2O-freien Na_2SO_4 gleich der für die α-Modifikation gefundenen (der grössere Werth), so ergibt sich für das zuerst aufgenommene Mol. $+1960$ cal.

Durch Glühen mit Kohle wird Na_2SO_4 zu Na_2S (vollständig?) reduzirt; dabei entwickelt sich nach Unger (A. **63.** 240) und **Scheurer-Kestner** (A. ch. [4] **1.** 412) nur CO_2, kein CO (vergl. auch **Stromeyer**, A. **107.** 372). Wie Mactear (B. **11.** 1696) angibt, variirt die Wirkung der Kohle mit der T. Bedeutend über Roth-

glut verläuft die Reaktion nach: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$; bei Dunkelrothglut nach: $3Na_2SO_4 + 6C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO$. Durch CO wird Na_2SO_4 leichter zersetzt als K_2SO_4 (Berthelot, A. ch. [6] **21.** 404; siehe auch Stammer, P. A. **82.** 135; J. **1851.** 307). HCl-Gas treibt bei Kirschrothglut (auch aus trockenem Salz?) SO_3 aus und führt Na_2SO_4 in NaCl über (Boussingault, C. r. **78.** 593); ebenso wirkt NH_4Cl (H. Rose, P. A. **85.** 443; siehe dagegen Nicholson, Ch. N. **26.** 147). Beim Calciniren mit $CaCO_3$ wird es nicht zersetzt (Scheurer-Kestner l. c.). Al_2O_3 wirkt in Weissglut, aber nur bei Gegenwart von H_2O ein, leichter ein Gemenge von SiO_2 und C. Wässerige HCl zerlegt es in NaCl und $NaHSO_4$ (Kane; Bolley, A. **75.** 241; J. **1850.** 274). Die Lsg. verhält sich bei der Elektrolyse wie die von K_2SO_4. Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (II. **1.** 184).

Anwendung. Das wasserfreie Salz findet in der Glasfabrikation, in bedeutenderer Menge aber in der Sodafabrikation Verwendung. Das Glaubersalz dient als Arzneimittel, ist auch Bestandtheil einer häufig angewandten Kältemischung (16 Thle. des Salzes mit 11 Thln. konz. HCl übergossen).

Natriumsulfatnatriumfluorid $Na_2SO_4, NaFl$. Nebenprodukt bei der Darstellung von NaFl unter Anwendung H_2SO_4-haltiger HFl. Es kryst. aus der Mutterlauge von NaFl in glänzenden, sechsseitigen Blättchen, decrepitirt beim Erhitzen und schmilzt bei Rothglut. Ohne Zersetzung aus H_2O umzukrystallisiren (Marignac, A. Min. [5] **15.** 236; J. **1859.** 106).

Kryst. Doppelverbindungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 unbestimmter Zusammensetzung, in denen aber beide Salze stets in einfachen Molekularverhältnissen zu einander stehen sollen (Rammelsberg, Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. **17.** 56; J. **1865.** 3), sind aus den Lsgn. der zusammengeschmolzenen Gemische beider Salze oder von K_2SO_4 und NaCl erhalten worden; ferner aus Lsgn. von 100 Thln. K_2SO_4 auf 50 bis 200 Thle. Na_2SO_4 oder Na_2CO_3 etc. bei 15 bis 28° (Scacchi, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. **17.** 35; J. **1865.** 3). Sechsseitige Tafeln des hexagonalen Systems. SG. des Doppelsalzes $3K_2SO_4, Na_2SO_4$ bei 15° 2,668, geschmolzen 2,671. Leichter schmelzbar als K_2SO_4. 40,8 Thle. in 100 Thln. H_2O von 103,5° lösl. Dasselbe Doppelsalz wird nach Penny (Phil. Mag. [4] **10.** 401; J. pr. **67.** 266; J. **1855.** 332) bei der Verarbeitung von Kelp gewonnen (plate sulfate). Während der Krystallisation dieses Salzes aus der Kelp-Lauge beobachteten Penny und Scacchi eine intensive Lichterscheinung (siehe Gmelin-Kraut II. **1.** 228, siehe daselbst auch Angaben über die Löslichkeit von K_2SO_4 in Na_2SO_4-Lsgn., vergl. ferner Karsten, Phil. der Chem. **1843.** 99).

Ueber die Eigenschaften der Schmelzgemische von NaCl und Na_2SO_4, von Na_2SO_4 und KCl (K_2SO_4 und NaCl) siehe Gmelin-Kraut (II. **1.** 212, 230).

Dreiviertelgesättigtes Natriumsulfat $Na_3H(SO_4)_2 + H_2O$, nach Mitscherlich zum Theil auch ohne H_2O. Von Thomson (Ann. Phil. **26.** 436; P. A. **6.** 80) und Mitscherlich (P. A. **39.** 198) entdeckt.

Entsteht beim Vermischen der Lsgn. von 1 Mol. Na_2SO_4 mit 1/2 Mol. H_2SO_4 und kryst. beim Verdampfen der Lsg. in monoklinen Prismen (Marignac, A. Min. [5] **12.** 45; J. **1857.** 139). H. Rose erhielt das Salz einmal beim Umkryst. von $NaHSO_4$ in rhombischen Prismen. Aus der Lsg. in H_2O kryst. neutrales Na_2SO_4, zum Theil mit eigenthümlichem H_2O-Gehalt (2 1/2 und 3 Mol. H_2O) (H. Rose, P. A. **82.** 545; A. **80.** 233).

Saures Natriumsulfat $NaHSO_4$; MG. 119,815; 100 Thle. enthalten 19,19 Na, 0,84 H, 26,69 S, 46,72 O. Bildung und Darstellung. Man erh. 1 Mol. trockenes Na_2SO_4 mit 1 Mol. Schwefelsäurehydrat (Vitriolöl), bis das Gemenge bei dunkler Rothglut ruhig fliesst (Berzelius), bei stärkerer Hitze entsteht auch $Na_2S_2O_7$. Die Lsg. der Masse in 2 Thln. heissem H_2O gibt, bei 150° verdunstet, wasserfreie Kryst. von $NaHSO_4$ (Marignac, A. Min. [5] **12.** 47; J. **1857.** 139). Aus der Lsg. des Glaubersalzes in verd. H_2SO_4 kryst. ebenfalls die Verbindung. Lange vierseitige Säulen des triklinen Systems, die an der Luft rasch eine matte Oberfläche erhalten. SG. 1,8. Verliert auch bei 150° nicht an Gewicht, schmilzt oberhalb 315° und gibt bei stärkerer Hitze H_2SO_4 ab (Graham, Phil. Mag. J. **6.** 331); ein Theil zerfällt in $Na_2S_2O_7$ und H_2O (Kraut). H_2O zersetzt es leicht in Na_2SO_4 und H_2SO_4, ebenso wirkt Alk. (Brandes und Firnhaber, Br. Arch. **7.** 173; Henry und Soubeiran, J. Pharm. **11.** 437).

$NaHSO_4 + H_2O$ wird auf gleiche Weise, aber in der Kälte in grossen, monoklinen Kryst. erhalten, die an feuchter Luft H_2O aufnehmen (Mitscherlich und H. Rose, P. A. **82.** 545; A. **80.** 233; J. **1851.** 300; Marignac, A. Min. [5] **12.** 48; J. **1857.** 140). Neutralisationswärme von H_2SO_4 (gelöst) + NaOH (gelöst) = +14700 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4.** 106, 130), von H_2SO_4 (fest) + NaOH (fest) = $NaHSO_4$ (fest) + H_2O (fest) = +42700 cal. (Berthelot). Wärmetönung bei der Bildung aus $Na_2 + O_2 + SO_2$ = +196310 cal., aus H_2SO_4 (fest) + Na_2SO_4 (fest) = +16000 cal. (Berthelot), aus Na_2SO_4 (gelöst) + H_2SO_4 (gelöst) = —1870 cal. Bei der Einwirkung von 2 und 4 Mol. H_2SO_4 (gelöst) auf 1 Mol. Na_2SO_4 werden 2350 resp. 2680 cal. gebunden Thomsen, Thermochem. Unters. I. 100). Lösungswärme —760 cal. (?) (Berthelot), +1190 cal. (J. Thomsen l. c. III. 232). Die Verdünnungswärme ist positiv und erreicht Werthe von mehr als 1000 cal. (1190 cal. für die Lsg. $NaHSO_4 + 10H_2O$, mit $800H_2O$ verd. (J. Thomsen l. c. III. 93).

Saures Natriumsulfat dient nach Wolters zur Fabrikation von SO_3 und rauchender Schwefelsäure.

$NaH_3(SO_4)_2$ und **$Na_2H_8(SO_4)_5 + H_2O$** werden von Brindley (Soc. Chem. Ind. **11.** 1004; Ch. C. **1893** [1] 630) angegeben; sie sind durch Erhitzen von H_2SO_4 mit $NaHSO_4$ bei 200 bis 300° erhalten worden.

Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$; 100 Thle. enthalten 20,75 Na, 28,86 S, 50,39 O entsteht durch Glühen von $NaHSO_4$ (im luftverdünnten Raum vollzieht sich die Zersetzung schon bei 260 bis 320°; Baum, B. **20.** 752c; Ch. C. **1887.** 1420) oder Erhitzen von NaCl mit SO_3 (gleichzeitig entsteht Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$); es scheidet sich auch aus einer Lsg. von Na_2SO_4 in warmer konz. H_2SO_4 aus.

Ist nach Dietzenbacher (C. r. **61.** 126; J. **1865.** 143) im rauchenden Vitriolöl des Handels enthalten und daraus durch HNO_3, Königswasser, Cl, Alk. und Ae. fällbar. Bei lebhaftem Rothglühen zerfällt es in Na_2SO_4 und SO_3.

Ein dem Kaliumquadrisulfat $K_2S_4O_{13} + 6H_2O$ entsprechendes Na-Salz erhielt Lescoeur (C. r. **78.** 1044; B. **7.** 653) auf analoge Weise wie jenes in säulenförmigen Kryst., die bei 90° schmelzen und bei 220° ihr H_2O verlieren. Es kann auch als übersaures Salz $NaHSO_4, H_2SO_4 + 3H_2O$ aufgefasst werden.

Natriumoctosulfat darzustellen gelang Weber (B. **17.** 2501) nicht; Na_2SO_4 und H_2SO_4 vereinigen sich bei 250° und höherer T. nicht, es entsteht wahrscheinlich $NaHSO_4$ (Schulze, B. **17.** 2705).

Natriumchlorosulfat (?) $NaCl, 4SO_3$. SO_3-Dampf vereinigt sich mit NaCl zu einer breiartigen, später körnig-krystallischen Masse, welche annähernd obige Zusammensetzung zeigt (Schultz-Sellack, B. **4.** 112). Eine ähnliche Verbindung erhielt Stahl (Berg- und Hüttenm. Ztg. **49.** 341; Ch. C. **1890.** [2] 799) aus der beim Kupferextraktionsprozess gewonnenen Lauge neben wasserhaltigem Na_2SO_4 in regulären Kryst. vom SG. 2,4 bis 2,5.

Natriumjodosulfat $Na_2SO_3J_2$ entsteht neben Tetrathionsäure beim Auflösen von J in Natriumthiosulfat- ($Na_2S_2O_3$-)Lsg.: $Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2SO_3J_2 + S$, und kryst. in länglichen Prismen, die bitter schmecken, neutral reagiren und 10 Mol. H_2O enthalten. In 3,64 Thln. H_2O von 15° lösl. Unter Einfluss der Luft und des Lichtes sowie beim Erhitzen verliert es J; HCl macht Jodschwefelsäure frei, H_2SO_4 und HNO_3 entbinden J, ersteres auch SO_2. Gibt mit Barytwasser und vielen Metallsalzen Niederschläge (Zinno, N. Repert. **20.** 449; Ch. C. **1871.** 759; Gmelin-Kraut II. **1.** 202).

Natriumthiosulfat.

Natriumhyposulfit.

$Na_2S_2O_3$; MG. 157,83. $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$; MG. 247,63; 100 Thle. enthalten 18,57 Na, 25,84 S, 19,34 O, 36,25 H_2O.

Bildungsweisen siehe Bd. I, 614. Darstellung. Im Laboratorium: 1. Trockenes Na_2CO_3 (3 Thle.) wird mit gepulvertem S (1 Thl.), in einer Porzellanschale bis zum S. des S unter Umrühren erh.; anfangs entsteht Schwefelleber (enthaltend Na_2S), die durch die Luft allmählich (unter Verglimmen) zu Na_2SO_3 oxydirt wird. Man löst dann in H_2O, filtr. und kocht das Filtr. mit S; die Lauge gibt nach dem Eindampfen reine Kryst. von $Na_2S_2O_3$ (Walchner, A. **46.** 235). 2. Man stellt durch Neutralisation von Na_2CO_3 mit SO_2 eine Lsg. von Na_2SO_3 dar, fügt eine mit S ges. Natronlauge zu, bis die Lsg. sich schwach gelblich färbt, filtr. und bringt die Flüss. zur Kryst. (Liebig; Graham-Otto III. **1884.** 333). Lenz (A. **40.** 94) vermischt umgekehrt die Lsg. von S in NaOH mit Na_2SO_3; Capaun (J. pr. **21.** 310) leitet SO_2 durch die mit S ges. Natronlauge. Fleck (D. **166.** 365; W. J. **1862.** 205)

vereinigt die Verfahren von Walchner und Liebig, indem er trockene Soda mit S röstet und das Produkt in die Schwefelalkalilauge einträgt. Beim Verdampfen der Lsg. kryst. zuerst wasserfreies Na_2SO_4, dann Natriumthiosulfat. Von den früher gebräuchlichen technischen Verfahren (denen auch die eben beschriebenen beizuzählen sind), sind noch die folgenden anzuführen: Durch Glühen von Glaubersalz (4 Thle.) mit 1 bis 1,5 Thln. Kohle wird Na_2S bereitet, das in dünnen Lagen mit SO_2 behandelt wird (Anthon, Ph. C. **1846**. 418), oder in dessen Lsg. man SO_2 einleitet: $2Na_2S + 3SO_2 = 2Na_2S_2O_3 + S$ (Stromeyer). Unwesentliche Abänderungen machten Powell und Atkins (B. **10**. 2246; Ch. C. **1878**. 272) und Raynaud (Ch. C. **1887**. 375). Am vortheilhaftesten ist gegenwärtig die Darstellung aus den Sodarückständen, wobei man im Allgemeinen nach zwei Methoden verfährt: Man oxydirt die Schwefelcalciumlauge durch O der Luft zu Calciumthiosulfat CaS_2O_3 (Townsend und Walker, D. **1861**. 154; J. **1861**. 172) oder leitet SO_2 in die Calciumsulfidlsg. CaS_2O_3 wird durch Na_2SO_4 in $Na_2S_2O_3$ übergeführt (siehe Kopp, D. **140**. 383; J. **1858**. 92). Näheres darüber siehe bei Sodafabrikation.

Eigenschaften. Grosse, wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (de la Provostaye, A. [3] **3**. 358; Rammelsberg, Neueste Forschg. 23; Sénarmont, A. ch. [3] **41**. 337; J. **1854**. 156). Nach Parmentier und Amat (C. r. **98**. 735; B. **17**. 198c) kommt das Salz noch in einer anderen Krystallform vor. Aus der erkalteten konz. Lsg. kryst. freiwillig feine lange Nadeln unter geringerer Temperaturerhöhung als bei Entstehung der gewöhnlichen Kryst. Beim Trocknen gehen sie regelmässig unter Wärmeentwickelung in die gewöhnlichen Kryst. über; sie schmelzen bei 32°; die Lösungswärme des schmelzenden Salzes beträgt —4400 cal. Die gewöhnlichen Kryst. sind geruchlos, schmecken kühlend und bitter, zugleich alkalisch und schweflig (Vauquelin); dagegen ist die Reaktion nicht alkalisch. SG. 1,672 (Buignet), 1,734 (Schiff), 1,736 bei 10° (H. Kopp, A. **93**. 129; J. **1855**. 44), 1,667 bei 19,5° (Gerlach, Chem. Ind. **9**. 241; Ch. C. **1886**. 786). Verwittert bei 33°, schmilzt gegen 45° (Kopp), 48° (Kremers), 50° (Mulder), 48,1° (Trentinaglia). Die Tension des Wasserdampfes ändert sich während des Schmelzens nicht (Debray, C. r. **66**. 194; J. **1868**. 76). Die geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig. Ueber H_2SO_4 verlieren die Kryst. allmählich fast alles Krystallwasser, auch bei 215° werden sie wasserfrei; sie zersetzen sich bei 220 bis 225° unter Abscheidung von S; das wasserhaltige Salz bei langsamem Erhitzen schon bei 100° (Letts, Dissert. 1873; J. **1870**. 235).

Löslichkeit nach Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 84) bei:

16	20	25	30	35	40	45	47°
65	69	75	82	89	98	109	114 (H_2O-freies $Na_2S_2O_3$);

nach Kremers (P. A. **99**. 50; J. 1856. 275) bei

0	20	40	60°
47,6	69,5	104,2	102,3 (ebenfalls wasserfreies Salz).

Uebersättigte Lsgn. können in 100 Thln. H_2O von 0° bis 217,4 Thle. $Na_2S_2O_3$ enthalten (Kremers, P. A. **94**. 271; J. **1855**. 293); sie bleiben zuweilen bis —10° flüssig (Baumhauer, J. pr. **104**. 448;

J. 1868. 42). SG. der Lsgn. bei 13° und nachstehendem Prozentgehalt an $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ (Schiff, A. 113. 187; J. 1859. 40):

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
1,026	1,053	1,081	1,109	1,138	1,168	1,199	1,230	1,262	1,295

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,252, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 39,9 (Raoult, C. r. 98. 510). 110 Thle. des kryst. Salzes mit 100 Thln. H_2O von 10,7° vermischt, erniedrigen die T. um 18,7° (Rüdorff, B. 2. 68; J. 1869. 57). Die Brechungsindices wässeriger Lsgn. von unendlicher Verdünnung bis zur Konzentration $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ wachsen von 1,3658 bis 1,3907 und lassen sich angeblich durch eine mehrfach gebrochene Gerade darstellen (Bary, C. r. 114. 827; Ch. C. 1892. [1] 769). Spez. Wärme von festem $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ zwischen 11 und 44° 0,4447, des flüss. Salzes zwischen 13 und 98° 0,569 (v. Trentinaglia, A. W. 72. [2] 669). Latente Schmelzwärme bei 9,86° 37600 cal. (v. Trentinaglia l. c.). Wärmetönung bei der Bildung von $Na_2S_2O_3$ aus den Elementen +262600 cal., der Lsg. aus $S_2 + O_3 + Na_2 + nH_2O = +264000$ cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 462), aus $S_2O_3 + 2Na = +25100$ cal., aus $S_2O_2 + Na_2O$ (gelöst) $= +27000$ cal. (Filhol und Senderens, C. r. 96. 839; Ch. C. 1883. 375), des Hydrates aus $Na_2, S_2, O_3, 5H_2O = +265070$ cal., aus $Na_2, O, S, SO_2, 5H_2O = +193990$ cal. (J. Thomsen III. 233). Lösungswärme —11730 cal. (J. Thomsen l. c.), —10820 cal. (Berthelot, A. ch. [6] 17. 462). Ueber die thermischen Effekte bei den Reaktionen mit Säuren, Alkalien, Oxydationsmitteln (Br, J) etc. siehe Berthelot (l. c.), ausserdem A. ch. [6] 1. 79; C. r. 96. 146; 108. 971.

Bei 400° beginnt $Na_2S_2O_3$ sich zu zersetzen und bei 470° ist die Zersetzung vollständig. Dabei sublimirt etwas S und hinterbleibt ein schwarzes Gemenge von Na_2S_5 und Na_2SO_4 (Vauquelin, Rammelsberg, P. A. 56. 298; Berthelot, A. ch. [6] 1. 79). Bei Luftzutritt erh., verbrennt es mit Schwefelflamme (Chaussier). Durch Natriumamalgam wird es in Na_2S und Na_2SO_3 gespalten (Spring, B. 7. 1160). In wässeriger Lsg. (im geschlossenen Gefäss) zersetzt es sich in Na_2SO_3 und S, bei Luftzutritt entsteht Na_2SO_4 (Capaun). Die meisten Säuren machen SO_2 frei, während S sich abscheidet; auch H_2SO_4, selbst Tetra- und Pentathionsäure entstehen; andere Säuren (CO_2, organische Säure, konz. H_2SO_4) entwickeln Spuren von H_2S. Nach Vaubel (B. 22. 1686, 2703) zersetzt sich die frei gewordene Säure $H_2S_2O_3$ in $H_2S + SO_3$; beide reagiren dann unter Bildung von S und SO_2 auf einander; nach Vortmann (B. 22. 2307) entsteht dagegen kein SO_3, sondern die Säure zerfällt in H_2S, SO_2 und O, von denen die beiden ersten S bilden, während O einen Theil des SO_2 zu SO_3 oxydirt, ferner zusammen mit S die Bildung von Natriumtetra- und -pentathionat bewirkt (siehe auch Colefax, Soc. 61. 176; Ch. N. 65. 47; Ch. C. 1892. [1] 372). Essigsäure wirkt auf $Na_2S_2O_3$ kaum ein (Mathieu-Plessy, C. r. 101. 59; Ch. C. 1885. 673). Kaliumpermanganat oxydirt es nach Hönig und Zatzek (M. 7. 48; Ch. C. 1886. 342) nur in alkalischer Lsg. vollständig; Gläser fand (A. W. 91. [2] 969; B. 18. 372c; M. 7. 651; Ch. C. 1887. 269), dass sich die neutrale Lsg. ebenso verhält (es entstehen dabei Na_2SO_4 und ein brauner Niederschlag von Natriummanganit). J führt $Na_2S_2O_3$ in Natriumtetrathionat ($Na_2S_4O_6$) über;

nebenbei wird $NaHSO_4$ gebildet (nach: $4J_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HJ$) (H. Rose, Pickering, Soc. 37. 128; daselbst auch Unters. üb. d. Einfl. der T., der Zeit, Konzentration etc. auf den Reaktionsverlauf; Colefax, Soc. 61. 176; Ch. N. 65. 47; Ch. C. 1892. [1] 372). Ueber die Reaktion mit Chlorkalk siehe Lunge (B. 12. 404).

Doppelsalze mit Kaliumthiosulfat stellte Schwicker (B. 22. 1733) dar. Die Lsg. von Kaliumnatriumsulfit ($KNaSO_3 + 2H_2O$), mit einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2S_5$ gemischt und gekocht, gibt beim Erkalten tafelförmige, wasserhelle Kryst. von: $KNaS_2O_3 + 2H_2O$, die in H_2O sehr llösl. (213,7 Thle. in 100 Thln. H_2O bei 15°). SG. 1,970, S. 57°. Mit Aethylbromid erh., liefert es Kaliumäthylthiosulfat $KC_2H_5S_2O_3$, demnach ist die Konstitution: $SO_2{<}^{OK}_{SNa} + 2H_2O$. $KNaSO_3 + H_2O$ gibt, in gleicher Weise behandet, tafelförmige Kryst. derselben Zusammensetzung, deren Löslichkeit 205,3, SG. 1,930 und S. 62°. Mit Aethylbromid gibt dieses Doppelsalz Natriumäthylthiosulfat, besitzt also die Konstitution $SO_2{<}^{ONa}_{SK} + 2H_2O$ und ist mit dem vorigen isomer. Aus der alkalischen Lsg. kryst. es in langen, dünnen Nadeln, wahrscheinlich mit 1 Mol. H_2O. Mit J geben beide Isomeren Kaliumtetrathionat.

Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$. Bildungsweisen siehe Bd. I. 652. Darstellung wie bei Kaliumdithionat. Bunte (B. 7. 646) erhielt es beim Erhitzen von Natriumäthylthiosulfat: $2NaC_2H_5S_2O_3 = Na_2S_2O_6 + (C_2H_5)_2S_2$. J (Jodjodnatrium) gibt mit $NaHSO_3$ Natriumdithionat. Aus der eingedampften Lsg. wird durch Alk. NaJ extrahirt, Na_2SO_4 in Nitrat übergeführt. Auf Zusatz von Alk. fällt dann zuerst $Na_2S_2O_6$ (Otto, A. 229. 171; Ch. C. 1891. [2] 49).

$Na_2S_2O_6 + 2H_2O$ fällt aus der Lsg. von Baryumdithionat bei Siedehitze durch Na_2CO_3. Wasserhelle, rhombische (prismatische oder octaedrische) Kryst. (Rammelsberg, Kryst. Chem. 71). SG. 2,189 (Topsoë), 2,175 bei 11° (Baker, Ch. N. 36. 203; Ch. C. 1878. 17). In 2,1 Thln. H_2O von 16° lösl., in 1,1 Thl. siedendem H_2O; in Alk. unlösl. (Heeren, P. A. 7. 76). Rauchende HCl fällt das Salz aus der Lsg. unverändert aus.

$Na_2S_2O_6 + 6H_2O$ kryst. aus der mit SO_2 versetzten Lsg. des ersteren in grossen Prismen, die bei gelindem Erwärmen $4H_2O$ verlieren (Kraut, A. 117. 97; J. 1861. 119).

Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und S_2O_5 (gelöst) +27070 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus $Na_2, O_2, 2SO_2 = +256650$ cal., aus $Na_2, O_2, 2SO_2, 2H_2O = +262930$ cal., aus $Na_2SO_4 + SO_2 = -860$ cal. Lösungswärme des H_2O-freien Salzes -5370 cal., von $Na_2S_2O_6 + 2H_2O = -11650$ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 174; III. 232).

Natriumtrithionat $Na_2S_3O_6$. Ueber Bildungsweisen siehe Bd. I. 654. Rathke (J. pr. 95. 13) erhielt es auch durch doppelte Umsetzung zwischen Kaliumtrithionat und saurem Natriumtartrat bei 0° als weisses Pulver (daneben S und Na_2SO_4). Beim Kochen von Natriumquecksilberthiosulfat $HgNa_2(S_2O_3)_2$ mit H_2O scheidet sich HgS aus und es bleibt $Na_2S_3O_6$ gelöst: $HgNa_2(S_2O_3)_2 = HgS + Na_2S_3O_6$. Zur

vollständigen Zersetzung muss man nach dem Abfiltriren des HgS von Neuem kochen (Spring, B. 7. 1159).

$Na_2S_3O_6 + 3H_2O$ kryst. aus der Mutterlauge des Natriumdisulfopersulfats $Na_2S_4O_8$ in rhombischen Kryst. Bildungswärme: $S_3 + O_6 + Na_2 = Na_2S_3O_6$ (gelöst) $= +393600$ cal. Lösungswärme -10140 cal. bei 10,2° (Berthelot, A. ch. [6] **17.** 447; daselbst auch Untersuchungen über den thermischen Effekt bei der Oxydation durch Br).

Natriumtetrathionat $Na_2S_4O_6$. Bildungsweisen und Darstellung siehe Bd. I. 655, ferner bei Kaliumtetrathionat. Sonstadt (Ch. N. **26.** 98; J. **1872.** 181) vermischt KJO_3 mit $Na_2S_2O_3$ und fügt HCl zu: $6Na_2S_2O_3 + KJO_3 + 6HCl = 3Na_2S_4O_6 + KJ + 6NaCl + 3H_2O$. Die bei K_2SO_4 beschriebene Methode ($K_2S_2O_3 + J$) hat den Nachtheil, dass als Nebenprodukt leicht $Na_2S_3O_6$ entsteht. Klobukow (B. **18.** 1869) vermeidet die Entstehung dieses Salzes, indem er J und $Na_2S_2O_3$ trocken mischt, das Gemisch mit wenig H_2O anfeuchtet und dann in Alk. bringt; es fällt $Na_2S_4O_6$ als feiner krystallinischer Niederschlag aus, während NaJ in Alk. gelöst bleibt. Die Reaktion geht unter Wärmeabsorption vor sich. Wird $CuCl_2$-Lsg. tropfenweise zu der konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ gegeben, so fällt $CuCl_2$ und die Lsg. enthält Natriumtetrathionat (Kessler, P. A. **74.** 255; J. **1847/48.** 375). Durch Neutralisation von Tetrathionsäure mit Na_2CO_3 oder durch Zersetzen von Bleitetrathionat mit Na_2SO_4 kann das Na-Salz nicht erhalten werden, da es sogleich nach der Entstehung in S, Na_2SO_4 und Na_2SO_3 zerfällt. Schmilzt in gelinder Wärme, wobei S abgeschieden wird und SO_2 entweicht (Kessler).

$Na_2S_4O_6 + 2H_2O$ entsteht durch Einwirkung von SO_2 auf alkalisches $Na_2S_2O_3$ (Villiers, C. r. **108.** 402; Ch. C. **1889.** [1] 366); es verliert sein H_2O bei 100°. Bildungswärme: $Na_2 + S_4 + O_6 = Na_2S_4O_6$ (gelöst) $+193600$ cal. Lösungswärme von $Na_2S_4O_6 + 2H_2O$ bei 10,5° 9520 cal. (Berthelot, A. ch. [6] **17.** 452).

Natriumdisulfopersulfat $Na_2S_4O_8$ fand Villiers (C. r. **106.** 851; Ch. C. **1888.** 656; C. r. **106.** 1354; Ch. C. **1888.** 849), als er eine kaltges. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit SO_2 bis zur Sättigung behandelte, in die gelbe Lsg. nach längerem Stehen von Neuem SO_2 einleitete und dann im Vakuum über H_2SO_4 verdampfte. Weisse, glänzende, prismatische Kryst. des rhombischen Systems. Beim Umkryst. wurde es mit 2 Mol. H_2O erhalten. S. des wasserfreien Salzes 125°; es verliert bei 140° SO_2; der Rückstand enthält Na_2SO_4 und S. Die Lsg. wie das wasserfreie Salz zersetzen sich in der Kälte langsam, schneller in der Wärme in SO_2 und $Na_2S_3O_6$. Br oxydirt das Salz zu Sulfat; J dagegen wirkt nicht ein. Verd. Säuren entwickeln weder SO_2 noch scheiden sie S ab. Mit Metallsalzen (von Cu, Hg etc.) gibt es nicht sofort Fällungen von Sulfiden, wodurch sich das Salz von $Na_2S_3O_6$ unterscheidet.

Natrium und Stickstoff.

Natriumamid NaH_2N. Na verhält sich beim Erhitzen in NH_3 genau so wie K (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. **1.** 354). Beilstein und Geuther (A. **108.** 88; J. **1858.** 118) erh. Na (2 g) im

NH_3-Strom bis zum Schmelzen, wo dann auf der metallischen Oberfläche grünblaue Tropfen sich zeigen, und endlich alles Metall in das Amid umgewandelt wird. Nach dem Erkalten stellt es eine krystallische, schmelzbare Masse dar; während des Erkaltens braun, nach dem Erkalten olivengrün, zuweilen fleischroth. Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) erhielt es nach der bei Kaliumamid beschriebenen Methode als weisse Masse von krystallinischer Struktur. Entsteht neben NaOH, wenn man Na_2O in der Hitze mit NH_3 behandelt (Titherley l. c.). Nach Joannis (C. r. 112. 392; B. 24. 292c) zerfällt Natriumammonium $(NaNH_3)_2$ oder $(Na_2H_6N)_2$ bei gewöhnlicher T. langsam in H und Natriumamid, das hierbei als kleine, farblose, durchsichtige Kryst. erscheint. Beim Aufbewahren an der Luft oxydirt es sich oberflächlich zu $NaNO_2$ und färbt sich weiss (Drechsel, B. 20. 1456). Zersetzt sich bei 500 bis 600° in Na, N und H. Verd. HCl zersetzt es in NaCl und NH_4Cl, mit CO entsteht NaCN und H_2O (letzteres wirkt weiter und erzeugt NaOH und NH_3). Bei Einwirkung von CO_2 bildet sich unter Erglühen der Masse NaOH und eine Verbindung CN_2H_2 (Cyanamid); im CS_2-Dampf entstehen NaCN, Rhodanammonium und NaSH, daneben NH_3. Beim Erhitzen mit Kohlenstoff (Russ) entweicht H und es bleibt NaCN. Bei Einwirkung von Alkylhaloiden wird NH_3, nicht aber ein Alkylamin frei. Na löst sich in geschmolzenem NaH_2N zu einer blauen Flüss. Ueber Veränderungen von Na beim Erhitzen in einem Gemenge von NH_3 und O siehe Weyl (P. A. 123. 350; J. 1864. 163).

Na absorbirt reichlich N unter dem Einfluss der elektrischen Entladung und wird zu einem schwarzbraunen Körper, der mit H_2O NH_3 gibt (Salet, B. 9. 354). Aus NaH_2N konnte Titherley ein Nitrid nicht erhalten.

Natriumhyponitrit NaNO (?) entsteht in festem Zustande durch Wechselzersetzung von Silberhyponitrit mit NaCl und Fällen der Lsg. mit Alk. Beim Erhitzen von $NaNO_3$ mit Fe-, Al- oder Ba-Amalgam bildet es sich nicht, wohl aber bei Reduktion mit Na-Amalgam, namentlich Na-armem, und bei niederer T. Bei Anwendung von reinem Na geht die Reaktion so heftig vor sich, dass das entstandene NaNO wieder zerstört wird. Die Zersetzung der wässerigen Lsg. von NaNO wird durch viel NaOH bedeutend verringert; aus einer konz., stark alkalischen Lsg. werden im Vakuum über H_2SO_4 Kryst. von NaNO erhalten (Jackson, Ch. N. 68. 206; Ch. C. 1894. [1] 137).

Natriumnitrit $NaNO_2$. Bildungs- und Darstellungsweisen wie bei KNO_2. Man stellt es am zweckmässigsten durch Umsetzung von Na-Salzen mit Silber- oder Baryumnitrit dar. $NaNO_3$ zersetzt sich beim Erhitzen leichter als KNO_3, aber es entsteht gleichzeitig viel NaOH. Man behandelt mit Alk., verdampft den Auszug zur Trockne und setzt die Salzmasse der Luft aus; $NaNO_2$ zerfliesst und kann abgegossen werden (Graham-Otto III. 1884. 339). Hampe (A. 125. 336; J. 1863. 160) schmelzt $NaNO_3$ (5 Thle.) mit Pb (6 Thle.), entfernt aus dem H_2O-Auszug das gelöste Pb durch CO_2, lässt $NaNO_3$ und Na_2CO_3 auskryst., verdampft die Mutterlauge zur Trockne und kocht mit absolutem Alk. aus, der $NaNO_2$ aufnimmt. Schiefe, vierseitige Prismen (Lang), durchsichtige Rhomboëder (Hampe). Reaktion

alkalisch. Weniger zerfliesslich als das K-Salz; die Lsg. absorbirt an der Luft langsam O. In Alk. von 94% fast nicht lösl. (Lang, P. A. **118**. 284; J. **1862**. 99), aber in warmem Alk. von 90° lösl.

Natriumnitrat.

Natronsalpeter, Würfelsalpeter, Perusalpeter, Chilisalpeter.

$NaNO_3$; MG. 84,885; 100 Thle. enthalten 27,09 Na, 16,50 N, 56,41 O.

Vorkommen. Findet sich in mächtigen Lagern an der regenlosen Westküste Südamerikas, zwischen 19 und 25° südlicher Breite, wahrscheinlich durch Verwesung von Seetangen entstanden. Es bildet 0,2 bis 5 m mächtige Lager (Caliche) eines Salzgemisches, welche gewöhnlich von einer sandigen oder thonigen Schicht und unmittelbar von einer stark NaCl-haltigen Schicht (Costra) bedeckt werden und meist auf Kochsalz aufliegen (Rivero, A. Min. **6**. 596; Schw. **34**. 450). Der natürliche Chilisalpeter enthält ca. 50 bis 75% $NaNO_3$, 20 bis 40% NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$, KJO_3, $NaJO_3$, zuweilen (bei Abwesenheit von K) auch $NaJO_4$ (Guyard, B. **7**. 1040); er ist häufig durch Kaliumchromat gelb, durch Mangannitrat violett gefärbt. Ueber andere Verunreinigungen siehe Wagner (W. J. **1869**. 288), Schönbein (J. pr. **84**. 227), Grüneberg (J. pr. **60**. 172; J. **1853**. 337), Gmelin-Kraut (II. 1. 219).

Zusammensetzung von Caliche und Costra
(Machattie, Ch. N. 1875. **31**. 263; Blake und V. L'Olivier, C. r. 26. Oktober 1875; A. ch. [5] **7**. 280).

Bestandtheile	Caliche					Costra von Toco
	weisse		braune	von Toco	von Toco	
Natriumnitrat	70,62	64,98	60,97	51,50	49,05	18,60
Natriumjodat	1,90	0,63	0,73	—	—	—
Jodnatrium	—		—	Spur	Spur	—
Chlornatrium	22,39	28.69	16,85	22,08	29,95	33,80
Natriumsulfat	1,80	3,00	4.56	8,99	9,02	16,64
Chlorkalium	—	—	—	8,55	4,57	2,44
Chlormagnesium	—	—	—	0,43	1,27	1,62
Magnesiumsulfat	0,51	—	5,88	—	—	—
Calciumsulfat	0,87	—	1,31	—	—	—
Calciumkarbonat	—	—	—	0,12	0,15	0,09
Kieselsäure u. Eisenoxyd	—	2,60	—	0,90	2,80	3,00
Unlösliches	0,92		4,06	6,00	3,18	20,10
Wasser	0,99	—	5,64	—	—	—
	100,00	99,90	100,00	98,57	99,99	96,29
Analytiker	Machattie	Blake	Machattie	L'Olivier		

G. Lunge hält die Analysen von Machattie für verdächtig, da sie einen sehr hohen Gehalt an Jodat, aber keinen K-Gehalt zeigen.

Die braune Caliche kommt in kompakten Massen vor (40 bis 50%), **geht aber in vielen Abänderungen** in Salpetererde über (20 bis 30%).

Analysen von Villanueva.

Bestandtheile	Zwischen Tatal und Paposa		Vom Lager etwa 100 km von Tatal				Lager von Aguas Blancas				Reinste Ader
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Natriumnitrat . . .	47,2	10,1	32,3	29,4	26,8	21,1	15,6	13,0	10,0	5,0	95,04
Chlornatrium . . .	7,4	8,7	Spur	Spur	2,6	25,3	35,5	34,6	35,5	8,0	0,17
Natriumsulfat und geb. Wasser . . .	26,7	28,2	21,0	47,6	55,6	53,3	21,7	48,2	22,5	74,0	3,94
Natriumjodat . . .	—	—	—	—	0,22	—	—	0,43	0,58	—	0,014
Unlösliches	18,7	53,0	41,7	23,0	14,8	0,3	27,2	3,7	31,4	9,0	0,21
	100,0	100,0	95,0	100,0	100,02	100,0	100,0	99,93	99,98	96,0	99,374

Das Lager a b ist etwa 0,5 m stark und besteht aus dunkelbrauner Caliche mit durchschnittlich 32% Natriumnitrat. Das Lager c d e f enthält Nitroglauberit: $Na_2SO_4 + 3NaNO_3 + 3H_2O$. g h i k über 1 m mächtig, enthält Thenardit, Na_2SO_4.

Ein sehr reiches Salpeterlager findet sich im Transkaspischen **Gebiet, namentlich bei Schor Kala,** wo die Salpetererde bis 77% $NaNO_3$ **enthält (Davidsohn, B. H. Z. 1892. 127).**

Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von NaOH **mit** HNO_3 etc. HNO_3 vom SG. 1,36 entwickelt mit Na selbstentzündlichen H (**Bloxam**, Ch. N. **20.** 11; J. **1869.** 253). Chilisalpeter wird **durch Umkryst. gereinigt,** nach **Lyte** (Ch. N. **13.** 64; J. **1866.** 157) **unter Zusatz** von HNO_3 zu der siedenden ges. Lsg. Der raffinirte Natronsalpeter enthält 96% $NaNO_3$ und 2,7% Feuchtigkeit (**Lunge**, Sodafabrik. **1.** 11; **Wagner**, **1886.** 176). Der meiste Natronsalpeter enthält $NaClO_3$ (**Beckurts**, P. A. **13.** 333; B. **19.** 466c).

Eigenschaften. Rhomboëder (**Brooke**, A. Phil. **21.** 452; **Rammelsberg**, Handb. d. kryst. Chem. 115), isomorph mit $CaCO_3$ (**Sénarmont**, C. r. **38.** 105; **L. Meyer**, B. **4.** 53; **Friedel**, B. **5.** 482). S. 310,5° (**Person**), 313° (**Schaffgotsch**), 314° (**Braun**, P. A. **154.** 190), 316 und 318° (**Carnelley**, Soc. **33.** 281). SG. bei 0°: 2,26, 2,236 (**Kopp**) bezogen auf H_2O von 3,9°, 2,256 (**Schröder**), 2,26 (**Filhol**), 2,261 (**Joule und Playfair**), 2,265 bei 16° (**Retgers**, Z. P. **3.** 889; Ch. C. **1889.** [1] 737), 2,200 bis 2,265, im Mittel 2,244 (**Clarke**, Const. of nat. I und II). Hygroskopisch, zerfliesst nach **Brandes** in ges. feuchter Luft vollständig. Löslichkeit bei:

—6	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110°
68,80	72,9	80,8	87,5	94,9	102	112	122	134	148	162	180	200

(**Mulder**, Scheik. Verb. **1864.** 83).

Andere Bestimmungen von **Poggiale** (A. ch. [3] 8. 469). **Maumené** (C. r. **58.** 81; J. **1864**, 184), **Nordenskjöld** (P. A. **136.** 312), **Kopp** (A. **34.** 260), **Marx** (Berzelius' J. **10.** 137).

Nach Ditte (C. r. **80.** 1164; Ch. C. **1875.** 402) scheint die Löslichkeit **zwischen** 0 und —15° konstant zu sein; erst bei —15,7° werden

aus der ges. Lsg. Kryst., und zwar feine Nädelchen, ausgeschieden; bei noch niedrigerer T. erstarrt die Lsg. zu einer festen Krystallmasse. Wahrscheinlich ist die zwischen 0 und —15,7° bestehende Lsg. als eine Hydratverbindung aufzufassen, die bei —15,7° schmilzt; das Hydrat selbst entspricht der Formel $NaNO_3 + 7H_2O$; sein SG. im flüss. Zustande ist 1,357 bei 0°. Oberhalb 0° setzt die Lsg. rhomboëdrische Kryst. ab; die Mutterlauge verhält sich wie das geschmolzene Hydrat $NaNO_3 + 7H_2O$. Die Löslichkeit der rhomboëdrischen Kryst. nimmt nun oberhalb 0° mit steigender T. regelmässig zu. Sie ist bei:

0	2	4	8	10	13	15
66,09	70,97	71,04	75,68	76,31	79,00	80,60

18	21	26	29	36	51	68°
83,62	85,73	90,33	92,93	99,39	113,63	125,07

SG. der Lsgn. bei 20,2° und einem Gehalt von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50%
1,033	1,068	1,103	1,142	1,182	1,224	1,268	1,315	1,366	1,418

(Schiff, A. **110**. 75), siehe auch Kremers (P. A. **95**. 110; **96**. 2; J. **1855**. 294; Richter, Stöchiometrie 3. 164), über Volumveränderungen der Lsgn. Kremers (P. A. **114**. 41; J. **1861**. 60). Sied. der ges. Lsg.:

	Mulder	Griffith	Marx	Maumené	Nordenskjöld	Legrand	Kremers
bei	117,5	118	119	119,4	119,7	121	122 bis 123°
%-Gehalt ders. bez. auf H_2O	216,4	—	218,5	213,4	211,4	224,8	—

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g $NaNO_3$ in 100 g H_2O 0,396, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 33,7 (Raoult, C. r. **98**. 509); nach Rüdorff (P. A. **145**. 607) und de Coppet (A. ch. [4] **23**. 366; **25**. 543) sinkt der Werth mit wachsender Konzentration von 0,366° (6 g $NaNO_3$ auf 100 g H_2O) bis zu 0,307° (40 g $NaNO_3$ auf 100 g H_2O). Gefrierpunkt der ges. Lsg. —17,5°; dieselbe T. entsteht beim Vermischen von 50 Thln. $NaNO_3$ mit 100 Thln. Schnee von —1° (Rüdorff, P. A. **122**. 337; J. **1864**. 94). 75 Thle. $NaNO_3$ erniedrigen beim Vermischen mit 100 Thln. H_2O von 13,2° die T. um 18,5° (Rüdorff, B. **2**. 68; J. **1869**. 57).

$NaNO_3$ ist in Salpetersäurehydrat wlösl. (1 Thl. in 66 Thln. HNO_3), in 32 Thln. $2HNO_3,3H_2O$ bei 32°, in 4 Thln. dieser Säure bei 123° (Schultz, Z. [2] **5**. 531; J. **1869**. 229). HNO_3 fällt aus der konz. Lsg. für jedes Aequivalent HNO_3 je 1 Aequivalent Salz aus und zwar so lange, bis etwa 30 Aequivalent Säure zugefügt sind. Durch einen Ueberschuss von HNO_3 wird dann die Löslichkeit des Salzes wieder erhöht, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines sauren Nitrats (vergl. KNO_3) (Engel, C. r. **104**. 911; B. **20**. 279c). Ueber die Eigenschaften der Lösungsgemische von $NaNO_3$ und NaCl siehe Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 167); Rüdorff (P. A. **148**. 466); Gmelin-Kraut (II. **1**. 225); dto. über Lsgn. von $NaNO_3$ und Na_2SO_4 Karsten (Phil. d. Ch. **1843**. 93); Gmelin-Kraut (II. **1**. 224).

Löslichkeit in 100 Thln. Alk. von:

10	20	30	40	60	80 Gewichtsprozent
65,3	48,8	35,3	25,8	11,4	2,8 bei 15°

100 Thle. Alk. von 61,4 Gewichtsprozent lösen bei 26° 21,2 Thle. $NaNO_3$ (**Pohl**, A. W. **6**. 600; J. **1851**. 334), 100 Thle. Alk. von 62 Gewichtsprozent bei 19,5° 7,4, von 93 Gewichtsprozent 0,93 $NaNO_3$ (**Wittstein**, Pharm. Viertelj. **12**. 109; J. **1862**. 114). Auch in Holzgeist lösl. (**Schiff**, A. **118**. 365; J. **1861**. 87). Die wässerige Lsg. absorbirt, auch in sehr konz. Zustande, ebensoviel NH_3 wie ein gleiches Vol. H_2O (100 ccm einer Lsg. mit 52,4 g auf 79,6 g H_2O absorbiren 64,25 g NH_3 (dagegen nimmt trockenes $NaNO_3$ kein NH_3 auf) (**Raoult**, A. ch. [5] **1**. 269; Ch. C. **1873**. 771).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,258$, Molekularrefraktion (μ.M.) 21,9 (siehe auch **van der Willigen** in Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tab. 213). Elektrisches Leitungsvermögen, bezogen auf das von Hg = 1, bei 314° 11475.10^{-8} (**Braun**, P. A. **154**. 161; B. **7**. 958). Spez. Wärme des festen $NaNO_3$ zwischen 27 und 59° 0,2650 (**Schüller**, P. A. **136**. 70, 235), zwischen 14 und 98° 0,27821 (**Regnault**, A. Ch. [3] **1**. 129; P. A. **53**. 60, 243), von flüss. $NaNO_3$ zwischen 320 und 430° 0,413 (**Person**, A. ch. [3] **21**. 295; P. A. **74**. 409, 509); von Lsgn.: $NaNO_3 + 10H_2O$ 0,796, $NaNO_3 + 50H_2O$ 0,918, $NaNO_3 + 200H_2O$ 0,975 bei 18° (**J. Thomsen**, P. A. **142**. 337), von Lsgn., enthaltend 2 Aequivalente $NaNO_3$ auf:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,8692	0,9220	0,9545	zwischen 18 u. 23°
Mol.-Wärme	930	1816	3599	
Spez. Wärme	0,8712	0,9220	0,9576	zwischen 22 und 52°.
Mol.-Wärme	932	1816	3610	

(**Marignac**, A. ph. nat. [N. P.] **55**. 113; Ch. C. **1876**. 290).

Latente Schmelzwärme bei 305,8° 64,87 Cal. (**Person**, C. r. **29**. 300; A. ch. [3] **27**. 250).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +111250 cal. (**J. Thomsen**, Therm. Unters. III. 233), aus Na, O, NO_2 = +113260 cal.; der Lsg. aus Na_2, O, $N_2O_5 + nH_2O$ = +182620 cal. (**J. Thomsen** l. c.). Neutralisationswärme von NaOH (gelöst) und HNO_3 (gelöst) +13680 cal. (**J. Thomsen** l. c. I. **102**. 321), +13700 cal. (**Berthelot**, A. ch. [5] **4**. 34, 101). Lösungswärme —5030 cal. (**J. Thomsen** l. c. III. 188), —4660 cal. (**Berthelot**); sie ist beim Auflösen von 1 Mol. $NaNO_3$ in 100 H_2O bei 160° = 0 (**Berthelot** l. c.). Die Verdünnungswärme ist negativ und erreicht ziemlich hohe Werthe, z. B. 2,1 Cal. für die Verdünnung einer Lsg.: $NaNO_3 + 6H_2O$ durch $200H_2O$ (**J. Thomsen** III. 97). Bei der Zersetzung durch H_2SO_4: 1. $2NaNO_3$ (gelöst) + SO_3 (gelöst) werden 580 cal., 2. $2NaNO_3$ (gelöst) + $2SO_3$ (gelöst) 760 cal. frei (**J. Thomsen** l. c. I. 110). Beim Glühen entsteht $NaNO_2$ und es entweicht O, dann ein Gemenge von O, N und etwas NO_2. Die Lsg. in H_2O setzt sich mit NH_4Cl, KCl, K_2CO_3, K_2SO_4 um.

Verwendung. Als Düngemittel, zur Bereitung von HNO_3, KNO_3, H_2SO_4, Cl (nach **Dunlop** aus Na_2SO_4, NaCl und $NaNO_3$), von Mennige etc., auch als Arzneimittel.

Natriumnitratnatriumsulfat $2Na_2SO_4, 2NaNO_3 + 3H_2O$ kryst. beim freiwilligen Verdunsten der gemischten ges. Lsgn. beider Salze in dünnen,

perlglänzenden, rhombischen Blättchen. Sie verlieren bei 100° das Krystallwasser und zersetzen sich beim Schmelzen (Marignac, A. Min. [5] 12. 44; J. 1857. 139):

Natriumsalze der Schwefelstickstoffsäuren. Siehe die betreffenden Säuren.

Dinatriumimidosulfonat $HN(SO_3Na)_2 + 2H_2O$. $NaNO_2$ und kryst. Na_2CO_3 werden in den der nachfolgenden Gleichung entsprechenden Mengen mit wenig H_2O in einem Kolben gemischt und mit einem raschen Strom von SO_2 behandelt: $2NaNO_2 + 3Na_2CO_3 + 8SO_2 = 2N(SO_3Na)_3 + Na_2S_2O_5 + CO_2$. Das entstandene **Nitrilosulfonat** $N(SO_3Na)_3$ geht unter Aufnahme von H_2O in Dinatriumimidosulfonat über, wobei $NaHSO_4$ entsteht, das wieder $Na_2S_2O_5$ in Na_2SO_4 und SO_2 zerlegt. SO_2 wird verjagt, die Lsg. mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht und eingedampft. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich zuerst Na_2SO_4 ab, dann das Imidosulfonat in harten glänzenden Kryst. (Divers und Haga, Soc. 61. 943; Ch. N. 66. 290; Ch. C. 1893. [1] 195). Grosse rhombische Prismen, die das Krystallwasser nur sehr langsam im Vakuum verlieren. Das getrocknete Salz zersetzt sich erst bei der Schmelz-T. des Glases in Na_2SO_4, NH_3, SO_2 und N.

Trinatriumimidosulfonat $NaN(SO_3Na)_2 + 12H_2O$ wird aus der Lsg. des vorigen Salzes durch Natronlauge gefällt, entsteht auch beim Eindampfen der Lsg. desselben mit Na_2CO_3 oder Natriumacetat. Kryst. in dünnen Tafeln; wlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O. Die Lsg. reagirt alkalisch; nach der Neutralisation mit H_2SO_4 kryst. das Dinatriumsalz. Im Vakuum verlieren die Kryst. 11 Mol. H_2O, das letzte erst beim Erwärmen. Zersetzt sich erst bei hoher T. in Na_2SO_4, S und N.

Natrium und Phosphor.

Phosphornatrium. Na verbindet sich in Glühhitze mit dem P der phosphorsauren Salze und anderer P-Verbindungen (Bunsen, A. 138. 292; J. 1866. 783). Die direkte Vereinigung der Elemente geht nur unter Steinöl vor sich (Vigier, Bl. 1861. 7; J. 1861. 117; Berlé, J. pr. 66. 73; J. 1855. 590); siehe auch Phosphorkalium. Nach Davy von bleigrauer, nach Vigier und Berlé von schwarzer Farbe. Gleicht im Verhalten dem Phosphorkalium (siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 161).

Natriumhypophosphit NaH_2PO_2. Calcium- oder Baryumhypophosphit wird durch Na_2CO_3 zersetzt; die alkalische Lsg. gibt beim Verdunsten im Vakuum perlglänzende, rechtwinkelige Tafeln; wird auch durch Neutralisation der Säure mit NaOH oder durch Einwirkung von P auf Natronlauge erhalten (H. Rose, Rammelsberg, Engelhardt, Z. 1860. 437; Berlandt, A. P. [2] 122. 239; Ch. C. 1865. 1056). Zerfliesslich, auch in absolutem Alk. sehr llösl. Beim Erhitzen verliert es einen Theil des H_2O; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es unter Aufblähen, es entwickelt sich leichtentzündlicher PH_3 nach: $5NaH_2PO_2 = 2PH_3 + 4H + Na_4P_2O_7 + NaPO_3$ (Rammelsberg, A. B. 1872. 412; B. 5. 494). Beim Abdampfen mit HNO_3 hinterbleibt

$NaPO_3$ (**Rammelsberg**). Ein Gemisch mit $NaNO_3$ (3 Thle. auf 1 Thl. NaH_2PO_2) erzeugt beim Erhitzen heftige Explosion (Carazzi, G. **16.** 172; B. **19.** 816c). Auch beim Eindampfen der Lsg. ereignen sich zuweilen Explosionen (Marquart, A. P. [2] 95. 284; Trommsdorff l. c. **99.** 388).

Neutralisationswärme von			
„	$^1/_2$ NaOH (gel.) + H_3PO_2 (gel.)	= + 7690	cal.
„	1 „ „	= +15160	„
„	2 „ „	= +15270	„
„	$^1/_2$ H_3PO_2 (gel.) + NaOH (gel.)	= + 7640	„
„	1 „ „	= +15160	„
„	2 „ „	= +15390	„

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 195, 297).

Natriumphosphite. Gesättigtes Natriumphosphit $Na_2HPO_3 + 5H_2O$, durch vollständige Neutralisation von H_3PO_3 mit Na_2CO_3-Lsg. (bis Phenolphtaleïn gefärbt wird) erhalten, kryst. nach Dulong in sehr llösl., würfelähnlichen Rhomboëdern, nach Dufet in rhombischen Prismen (Ch. C. **1890.** [1] 462); Wurtz (A. 58. 65) gewann nur einen dicken, an der Luft zerfliesslichen Syrup. Prinzhorn und Kraut beschreiben sehr grosse, glasglänzende Kryst., die neben H_2SO_4 verwittern, bei 200 bis 250° wenig PH_3 abgeben. Die Lsg. des Rückstandes enthält grossentheils Natriumphosphat, auch etwas P. Nach Amat bleibt nach dem Erhitzen im Vakuum wasserfreies Salz. S. 53° (Amat).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2HPO_3 in 100 g H_2O = 0,327°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 41,2 (Raoult, C. r. **98.** 510); Gefrierpunktserniedrigung für 1 g NaH_2PO_3 in 100 g H_2O = 0,307°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 32,0 (Raoult l. c.; Amat l. c.).

Neutralisationswärme von H_3PO_3 (gelöst) und NaOH (gelöst) in verschiedenen molekularen Verhältnissen:

$^1/_2$ NaOH + H_3PO_3	= + 7430 cal.		$^1/_3$ H_3PO_3 + NaOH	= + 9650 cal.
1 „	= +14830 „		$^1/_2$ „	= +14240 „
2 „	= +28450 „		1 „	= +14830 „
3 „	= +28940 „		2 „	= +14850 „

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. **192.** 298).

Lösungswärme von $Na_2HPO_3 + 5H_2O$ = —4600 cal., des H_2O-freien Salzes +9150 cal. Bei der Aufnahme des Krystallwassers werden 13750 cal. entwickelt. Lösungswärme: $2NaH_2PO_3 + 5H_2O$ = —10600 cal., des H_2O-freien Salzes +750 cal. Wärmetönung bei der Aufnahme des Krystallwassers +12100 cal. (Amat l. c.).

Saure Phosphite entstehen durch unvollständige Neutralisation von H_3PO_3. Wurtz sättigte die Säure zu ein Drittel mit Na_2CO_3 und erhielt $Na_2HPO_3, 2H_3PO_3$. Sie kryst. aus der Lsg. im Vakuum in glänzenden, zerfliesslichen Prismen, die bei 200° etwas H_2O abgeben und bei 245° unter Entwickelung von PH_3 zersetzt werden (Wurtz). NaH_2PO_3 stellte Amat dar (C. r. **106.** 1351; **110.** 191; A. ch. [6] **24.** 299; Ch. C. **1890.** [1] 462): Die Lsg. von H_3PO_3 wird mit einer Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 ges., bis Methylorange gefärbt wird. Aus der sehr konz. Lsg. kryst. $2NaH_2PO_3 + 5H_2O$ beim Erwärmen in monoklinen Prismen. S. 42°. Löslichkeit bei 0° 56, bei 10° 66, bei 42° 193. Bei 100° gibt es eine

syrupartige Flüss., aus der sich Kryst. mit weniger H_2O ausscheiden. Beim Erhitzen im Vakuum entweicht alles H_2O.

NaH_2PO_3, H_3PO_3 wird wie das entsprechende K-Salz dargestellt. Lange Nadeln. S. 131° (Staudenmayer, Z. f. anorg. Ch. 5. 383; Ch. C. **1894**. [1] 193).

Ein basisches Phosphit **Na_3PO_3** gibt Zimmermann (siehe Wislicenus, B. **7**. 290) an. Aus dem Gemisch der Säure (1 Mol.) und NaOH (6 Mol.) soll Alk. eine stark alkalische, syrupartige Flüss. fällen, welche annähernd die Zusammensetzung des basischen Phosphats besitzt. Amat konnte dieses Salz nicht erhalten.

Natriumpyrophosphit $Na_2H_2P_2O_5$ entsteht aus saurem Natriumphosphit NaH_2PO_3 bei 160°. In H_2O llösl., in Lsg. nimmt es namentlich in höherer T. und bei Gegenwart von Säuren H_2O auf und geht wieder in NaH_2PO_3 über. Nach Zusatz von NaOH enthält die Lsg. Na_2HPO_3. Bei 110° geht 1 Mol. H_2O fort, in der Rothglut schmilzt es, verliert H und PH_3 und lässt ein Gemenge von mehreren Natriumphosphaten ($Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$) zurück.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung von $Na_2H_2P_2O_5$ 48,7.

Neutralisationswärme: $H_4P_2O_5$(gelöst)+2NaOH(gelöst)=$Na_2H_2P_2O_5$ (gelöst) + $2H_2O$ flüss. = +28600 cal. Lösungswärme (bei 13°) = +300 cal., bei der Aufnahme von H_2O und Umwandlung in das saure Phosphit NaH_2PO_3 werden 6240 cal. entwickelt (Amat, C. r. **106**. 1400; **108**. 1056; **110**. 191; A. ch. [6] **24**. 321; Ch. C. **1888**. 884; **1889**. [1] 19; **1890**. [1] 462).

Natriumthiophosphite. Natriumphosphite, in denen O zum Theil durch S ersetzt ist, stellte Lemoine dar (C. r. **93**. 489; Ch. C. **1881**. 675), indem er NaOH auf P_2S_3 einwirken liess: **$P_2OS_2, 2Na_2O, 6H_2O$** und **$P_2OS_2, 2Na_2O, 2H_2S, 4H_2O$**. In letzterem Salz scheint H_2S wie Krystallwasser gebunden zu sein, denn er geht schon bei Verwitterung verloren. Die Lsgn. verlieren beim Erwärmen leicht H_2S und hinterlassen Phosphite. Die trockenen Salze entwickeln H_2S bei 200 bis 240° und mit HCl, ihre Lsgn. fällen die meisten Metallsalze.

Natriumhypophosphate. Die syrupartige Flüss., welche aus P durch Zerfliessen an der Luft entsteht, gibt, mit einer konz. Lsg. von Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, einen Niederschlag von

Dinatriumsubphosphat, Halbsaures Salz $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln, in 45 Thln. kaltem, 5 Thln. kochendem H_2O lösl.; die Lsg. reagirt sauer. In Alk. unlösl. Verliert beim Erhitzen das Krystallwasser, dann entweicht selbstentzündlicher H: $Na_2H_2PO_3 = 2NaPO_3 + H_2$. Das getrocknete Salz gibt erst beim starken Glühen H ab, im Rückstand ist Phosphornatrium enthalten.

Tetranatriumsubphosphat, Neutrales Salz $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$, aus dem vorigen durch Neutralisation mit Na_2CO_3. Kryst. in Nadeln des monoklinen Systems, die in H_2O ziemlich llösl. sind (1 Thl. in 30 Thln. kaltem H_2O). Die Lsg. reagirt schwach alkalisch; beim Eindampfen entsteht ein Gemisch von diesem und dem vorigen Salz.

$K_2Na_2P_2O_6 + 9H_2O$ wird durch Neutralisation von $Na_2H_2P_2O_6$ mit Pottasche oder von $K_2H_2P_2O_6$ mit Soda in rhombischen Kryst. erhalten.

rliert bei 100° 8 Mol. H_2O (Bansa, Z. f. anorg. Ch. 6. 128; Ch. C. 94. [1] 816).

Trinatriumsubphosphat, Viertelsaures Salz $Na_3HP_2O_6 + 9H_2O$. $_2CO_3$ mit einem Ueberschuss von $Na_2H_2P_2O_6$ gibt monokline Kryst. ren Lsg. alkalisch reagirt. In 22 Thln. H_2O lösl.; verliert bei 100° n Krystallwasser und entlässt bei höherer T. selbstentzündlichen H.

Mononatriumsubphosphat, Dreiviertelsaures Salz $NaH_3P_2O_6 +$ H_2O. Darstellung wie die des K-Salzes. Rhombische Kryst. Aus der g. (namentlich der erw.) scheidet sich fast nur $Na_2H_2P_2O_6$ ab. Verlt sich beim Erhitzen wie das vorige.

Pentanatriumdisubphosphat, Dreiachtelsaures Salz $Na_5H_3(P_2O_6)_2$ $20H_2O$ entsteht beim Kochen der Lsg. von etwa 1 Mol. Na_2CO_3 mit Mol. $Na_2H_2P_2O_6$. Schief rhombische Tafeln, in 15 Thln. kaltem H_2O l.; die Lsg. gibt beim Verdunsten erst $Na_2H_2P_2O_6$, dann $NaH_3P_2O_6$ alzer, A. 187. 322; 194. 28; 211. 26; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; . C. 1889. [1] 7).

utralisationswärme von	$H_4P_2O_6$ (gel.)	+ 1/2 Na_2O (gel.)	= +15140 cal.
"	" "	+ 1 "	= +30100 "
"	" "	+ 3/2 "	= +42660 "
"	" "	+ 2 "	= +54220 "
"	" "	+ 3 "	= +55300 "
"	" $Na_2H_2P_2O_6$(gel.)	+ 1/2 Na_2O(gel.)	= +12680 "
"	" "	+ 1 "	= +24120 "
"	" "	+ 3/2 "	= +25160 "

ly, C. r. 102. 259; Ch. C. 1886. 177).

Natriumorthophosphate. Trinatriumorthophosphat, Neutrales oder sättigtes Salz Na_3PO_4, von Thomson (A. Phil. 26. 381; P. A. 80) als phosphorkohlensaures Natron beschrieben. Wenn man H_3PO_4, ch das einfach- und zweifachsaure Natriumorthophosphat, mit Na_2CO_3 arker Ueberschuss, resp. 1 oder 2 Mol.) glüht, so bildet sich das wasserie Salz; auch entsteht es aus Natriumpyrophosphat beim Glühen mit OH oder Na_2CO_3 (Mitscherlich; Graham). Wird eine konz. Lsg. s einfachsauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge gekocht, eindampft und erkalten gelassen, so kryst. das Salz mit $12H_2O$ aus der g., und kann durch Umkryst. aus heissem H_2O gereinigt werden. norpher P (mindestens 6 At.) wirkt in Rothglut auf Na_2CO_3 (1 Mol.) ı, wobei das ges. Phosphat, Kohle und CO erzeugt werden (Dragenrff, Ch. C. 861. 865; J. 1861. 110).

$Na_3PO_4 + 10H_2O$ kommt gelegentlich in den Aetznatronlaugen der briken in gelben oder rothen (durch vanadinsaures Natrium gefärbten) ryst. neben Natriumnitrat, -thiosulfat etc. vor. Farblose, durchsichtige guläre Octaëder; luftbeständig, von alkalischer Reaktion. Schmilzt bei 0° im Krystallwasser, verliert bei 110° etwa 49% H_2O, den Rest erhalb 150°.

$Na_3PO_4 + 12H_2O$. Darstellung siehe oben. Sechsseitige Säulen s hexagonalen Systems (Dufet, Zeitschr. f. Kryst. 14. 610; Ch. C. 89. [1] 7). Von kühlendem, alkalischem Geschmack (Thomson). 76,7°. SG. 1,618 (Schiff, A. 112. 88; J. 1859. 15), 1,620

(Clarke, Const. of nat. P. I. 1873). Löslichkeit bei 15,5° 19,6 (Graham). SG. der Lsgn. bei 15° und dem Prozentgehalt:

5	10	15	20°
1,0218	1,0445	1,0681	1,0925 (Schiff, A. **113**. 197; J. **1859**. 41).

Verliert, bei Luftabschluss geglüht, ca. 55 % H_2O; der Rest des H_2O entweicht beim Glühen des gepulverten Salzes, sehr leicht, wenn es mit PbO oder metaphosphorsaurem Natron gemengt ist (Graham) (1 Mol. H_2O ist besonders fest gebunden und wird von dem wasserfreien Salz unter beträchtlicher Wärmeentwickelung aufgenommen [Gerhardt, J. Ph. [3] **12**. 57; J. **1847/48**. 338]).

$Na_3PO_4 + 7H_2O$ (Hall, Ch. N. **54**. 294).

Das durch Entwässern von $Na_3PO_4 + 10H_2O$ erhaltene wasserfreie Salz ist schmelzbar, vom SG. 2,52 (Mittel) (Clarke, Am. Journ. of sc. a. arts [3] **14**. 281; J. **1877**. 43); leitet auch glühend den galvanischen Strom nicht (Burckhardt, Z. [2] **6**. 212). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,298, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 48,9 (Raoult, C. r. **98**. 511). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,392$, Molekularrefraktion (μ.M) 64,3 (Doumer, C. r. **110**. 41). In Lsg. wird Na_3PO_4 durch CO_2 (auch in der Luft enthaltene) in einfachsaures Phosphat Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 zerlegt (Graham; Rammelsberg, J. pr. **94**. 237; J. **1864**. 185). Auch andere Säuren, z. B. Essigsäure, entziehen ihm ein Drittel des Na (Berthelot, B. **9**. 64).

Die Kryst. von $Na_3PO_4 + 12H_2O$ absorbiren SO_2 unter Erhitzen und schmelzen zu einer Flüss., die saures Natriumsulfit $NaHSO_3$ und zweifachsaures Natriumphosphat NaH_2PO_4 enthält; letzteres scheidet sich nach Zutatz von Alk. als Oel ab (Gerland, J. pr. [2] **4**. 132; Gmelin-Kraut II. **1**. 164). Ueber Zersetzungen durch S siehe Filhol und Senderens (C. r. **96**. 1051; Ch. C. **1883**. 376), durch $AgNO_3$ etc. siehe Gmelin-Kraut (l. c.).

Natriumfluoridtrinatriumphosphat $NaFl, Na_3PO_4 + 12H_2O$ kryst. aus der mit Natronlauge versetzten Lsg. von Na_2HPO_4 mit NaFl; entsteht beim Zusammenschmelzen von Flussspath (5 Thle.), Natriumpyrophosphat (5 Thle.), Soda (2 Thle.) und Extrahiren mit H_2O, auch durch Digestion von Kryolith ($Na_6Al_2Fl_{12}$) mit Na_2HPO_4 und NaOH, Lösen in H_2O und Filtriren. Glänzende, durchsichtige, reguläre Octaëder von alkalischem Geschmack. SG. 2,2165. Schmilzt beim Erhitzen, gibt dabei H_2O ab und dekrepitirt zuletzt. Löslichkeit bei 25° 12, bei 70° 57,5 (Briegleb, A. **97**. 95; J. **1855**. 337).

$2Na_3PO_4 + NaFl + 19H_2O$, farblose Octaëder.

$NaFl + 2Na_3PO_4 + 18H_2O$ wurde aus Sodalauge erhalten (durch Na_2S und vanadinsaures Natrium gelb oder roth gefärbt) (Thorpe, B. **5**. 486; Rammelsberg, Ch. C. **1881**. 131).

Dinatriumorthophosphat, Einfachsaures, zweidrittelgesättigtes Salz, gewöhnliches phosphorsaures Natron, Sal mirabile perlatum Na_2HPO_4; MG. 141,78; 100 Theile enthalten 32,44 Na, 0,70 H, 21,83 P, 45,03 O; findet sich im Harn der Fleischfresser und in anderen thierischen Flüss. Entsteht durch genaue Neutralisation von H_3PO_4 (in Lsg.) mit Na_2CO_3 beim Erwärmen. Einfach-

res Calciumphosphat [$Ca_2H_2(PO_4)_2$], wie auch das zweifachsaure $H_4(PO_4)_2$] geben bei der Umsetzung mit Na_2CO_3 Dinatriumphosphat. Reaktion verläuft in der Weise, dass $CaH_4(PO_4)_2$ sich in H_3PO_4 l $Ca_2H_2(PO_4)_2$ spaltet und ersteres mit Na_2CO_3 das Natriumphosphat t: $2CaH_4(PO_4)_2 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_4 + Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$ ebault und Destram, Bl. 27. 499; Ch. C. 1877. 497). (Thénard, ubeyran und Andere nahmen früher die einfache Zersetzung an: $H_4P_2O_8 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2HPO_4 + CaCO_3 + H_2O + CO_2$.) Auch aus Phosphaten anderer Metalle (Al, Fe) wird beim Kochen mit Natronge oder durch Glühen mit Natriumsalzen (Na_2CO_3, NaCl) und Ausgen der Schmelze Natriumphosphat erhalten (für technische Verren anwendbare Reaktion, Williams, Ch. C. **1881**. 544; Lauenstein, **12**. 1362; Thomas; Gilchrist, B. **18**. 349c). H_3PO_4 soll NaCl konz. Lsg.) bei Siedehitze unter Bildung von Na_2HPO_4 zersetzen lum, Ch. Z. **2**. 87; Ch. C. **1887**. 402). Zur Darstellung wird eine g. von H_3PO_4 (aus Knochenasche dargestellt) mit Na_2CO_3 zum Sieden ı., so lange noch CO_2 entweicht, von Calcium- und Manganphosphat filtr. und zur Krystallisation eingedampft (Berzelius). Dabei wird ch etwa vorhandene arsenige oder Arsensäure mit ausgefällt (Anthon, pert. **59**. 338), H_2SO_4 dagegen wird in Na_2SO_4 übergeführt, das mit triumphosphat nicht zusammen kryst. (siehe Graham-Otto III. **1884**. 9). Von den (nur technischen) Methoden zur Gewinnung des Phosats aus den (in der Natur vorkommenden) Aluminium- und Eisenosphaten oder P-haltigem Fe seien die Verfahren von Lauenstein d Thomas und Gilchrist erwähnt. Ersterer schliesst die Phosphate t HCl auf, fällt mit Kalk die Phosphate wieder aus und kocht diese t Natronlauge; Thomas und Gilchrist zersetzen NaCl oder Na_2CO_3 t einer Mischung von P-haltigem Fe und Oxyden, wie MgO, Fe_2O_3, $ı_2O_3$ auf basischem oder neutralem Herde.

Im H_2O-freien Zustande (so aus den gewässerten Kryst. durch hitzen auf 100° oder längeres Liegen im Vakuum neben H_2SO_4 erlten) eine weisse Masse von schwachem Salzgeschmack, die in der ühhitze unter H_2O-Verlust in Natriumpyrophosphat übergeht (Clark, hw. **57**. 428; Rose, P. A. **76**. 13). Mit H_2O vereinigt sie sich zuerst einem harten Klumpen, der 36,5% H_2O enthält (vielleicht das Hydrat $Na_2HPO_4 + 7H_2O$), und löst sich dann unter Wärmeentwickelung faundler, B. **4**. 773; J. **1871**. 118). Löslichkeit bei:

0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°
2,5	2,8	3,9	5,8	9,3	15,4	24,1	39,3	63,9	74,8	82,5

55	60	65	70	75	80	85	90	95	990
87,7	91,6	93,8	95,0	95,8	96,6	·97,2	97,8	98,4	98,8

:ulder, Scheik. Verh. **1864**. 100).

Einzelne Bestimmungen von Ferein (Pharm. Viertelj. **7**. 244; **1858**. 117), Neese (Russ. Zeitschr. Pharm. **1**. 101; J. **1863**. 180), üller (J. pr. **95**. 92; J. **1865**. 167), Poggiale (J. Ph. [3] **44**. 273; **1863**. 181). Sied. der ges. Lsg. 105° (Griffith), 105 bis 106,4° fulder), 106,5° (Legrand). Ueber die Löslichkeit von Na_2HPO_4 ı Gemenge mit Na_2SO_4 siehe Mulder (Scheik. Verh. **1864**. 165), melin-Kraut (II. 1. 193). Aus der wässerigen Lsg. kryst. je nach r T. verschiedene Hydrate:

$Na_2HPO_4 + 7H_2O$ kryst. bei 33° in luftbeständigen Kryst. des monoklinen Systems (Dufet, Z. Kryst. **14.** 610; Ch. C. **1889.** [1] 7). Verliert bei 300° ca. 48% seines Gewichts, in der Glühhitze noch ca. 3,5% (Clark, Edinb. J. of Sc. **14.** 311; Schw. **57.** 444).

$Na_2HPO_4 + 12H_2O$ kryst. in der Kälte (Marchand, J. pr. **59.** 129). Wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (Mitscherlich, A. ch. **19.** 387; Brooke, A. Phil. **22.** 286; Rammelsberg, Kryst. Chem. 125; Sénarmont, A. ch. [3] **33.** 391; J. **1851.** 166; Dufet l. c.). S. 34,6° (Person), 35° (Kopp), vergrössert beim Schmelzen sein Volumen um 5,1%. Der Ausdehnungskoëffizient des festen Salzes zwischen 5 und 33° wird durch die Formel $v_t = v_0 (1 + 0{,}000083089\,t - 0{,}00000047099\,t^2 + 0{,}00000000017974\,t^3)$, des flüss. zwischen 37 und 68° durch $v_t = v_0 (t + 0{,}000435\,t)$ ausgedrückt. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer seideglänzenden, strahligen Masse. Bereits unterhalb des S. tritt Zersetzung in ein lösl. und ein unlösl. Salz ein (auch durch die Verschiedenheit der spez. Wärme vor und nach dem Schmelzen bezeichnet, siehe unten); der wahre S. liegt wahrscheinlich zwischen 40 und 41°. SG. bei 16° 1,5235 (Stolba), 1,525 (Schiff), 1,537 (Mittel) (Clarke, Const. of. nat. I. 1873), 1,55 (Buignet); nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 0° 1,586 (Kopp, A. **93.** 129; J. **1855.** 45).

Das Hydrat verwittert an der Luft und geht in das vorige über (J. Thomsen [Thermochem. Unters. III. 120] beobachtete als Zwischenprodukte die Hydrate $Na_2HPO_4 + 10H_2O$ und $Na_2HPO_4 + H_2O$); an feuchter Luft aber wird die abgegebene H_2O-Menge wieder aufgenommen. Die beim Erwärmen der Kryst. auftretende Dampftension ist für die 7 bis 12 Mol. H_2O haltenden Kryst. grösser als für Kryst. mit 7 oder weniger H_2O; das Hydrat verhält sich demnach beim Erwärmen wie eine Verbindung von $Na_2HPO_4 + 7H_2O$ mit H_2O (Debray, C. r. **66.** 195; J. **1868.** 77; Horstmann, Spl. **8.** 125; Pfaundler, B. **4.** 773; J. **1871.** 118; Precht und Kraut, A. **178.** 29; Ch. C. **1875.** 770). Müller-Erzbach (B. **20.** 137) fand dagegen die Dampfspannung für Kryst. mit 2 bis $7H_2O$ und mit 7 bis $12H_2O$ ziemlich konstant innerhalb der T.-Grenzen 13 und 62°.

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2HPO_4 in 100 g H_2O 0,260°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 37,0 (Raoult, C. r. **98.** 510). Gefrierpunkt der ges. Lsg. bei —0,45°. 14 Thle., mit 100 Thln. H_2O von 10,8° gemischt, erniedrigen die T. auf 7° (Rüdorff, B. **2.** 68; J. **1869.** 57). Optische Refraktion einer verd. Lsg. von Na_2HPO_4: $\mu = 0{,}292$, Molekularrefraktion (μ.M) 41,5 (Doumer, C. r. **110.** 41). Spez. Wärme von $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ zwischen —20 und 2° 0,454, von schmelzendem zwischen 44 und 97° 0,758 (Person, C. r. **23.** 162; P. A. **70.** 300). Latente Schmelzwärme von $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ bei 36,1° 66800 cal. (Person, C. r. **29.** 300; A. ch. [3] **27.** 250).

Die Lsg. absorbirt schnell und reichlich CO_2, die nach Zusatz von Säuren unter Aufbrausen zum Theil wieder entweicht; ein Theil der aufgenommenen CO_2 ist mit Na in Verbindung ($NaHCO_3$) getreten, ein anderer von H_2O absorbirt (Pagenstecher, Repert. **72.** 318; Berzelius, J. **21.** 124; Liebig, A. **62.** 349; **79.** 112; Setschenow, Med. C. Bl. **1875.** 35; Ch. C. **1875.** 97). Ueber die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Konzentration siehe Heidenhain und

L. Meyer (Spl. 2. 157; J. 1863. 92), Marchand (J. pr. 37. 321), Gmelin-Kraut (II. 1. 167). Säuren, auch die schwächsten (Essigsäure), entziehen dem Natriumphosphat vollständig 1 At. Na (Berthelot, B. 9. 64). Die Lsg. wirkt in der Hitze auf viele Salze zersetzend (z. B. NH_4Cl, H. Rose), selbst Glasgefässe greift sie bei längerem Kochen an (Graham, P. A. 32. 54; siehe auch Gmelin-Kraut l. c.).

Wärmetönung bei der Bildung des Hydrats $Na_2HPO_4 + 2H_2O$ aus $2NaOH + H_3PO_4$ (kryst.) = +50050 cal. Lösungswärme des wasserfreien Salzes +5640 cal., des Hydrates $Na_2HPO_3 + 12H_2O$ = —22830 cal. Die beiden ersten Moleküle H_2O werden unter grösserer Wärmeentwickelung aufgenommen als die folgenden, für welche im übrigen die Wärmewerthe gleich sind (J. Thomsen). Bei der Einwirkung von H_2O:

Na_2HPO_4 (gel.) + $1H_2O$ bei 22° werden 260 cal. gebunden
" 3 " " " 450 " "
(Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25).

Anderthalbfachsaures Natriumphosphat $Na_3H_3P_2O_8$. Die mit NaOH genau neutralisirte Lsg. von H_3PO_4 gibt nach dem Eindampfen im Vakuum über H_2SO_4 schiefe, rhombische Prismen dieses Salzes mit $3H_2O$. Sie sind in H_2O sehr llösl., verlieren bei 100° Krystallwasser und schmelzen bei höherer T. zu einer glasigen Masse. Die Lsg. gibt, im trockenen Luftstrom konz., Kryst. desselben Salzes mit $15H_2O$, die bei 55° schmelzen und bei 100° Spuren von H_2O verlieren (Filhol und Senderens, C. r. 93. 388; Ch. C. 1881. 675; C. r. 94. 649; Ch. C. 1882. 283).

Mononatriumorthophosphat, Zweifachsaures, drittelgesättigtes Salz NaH_2PO_4 wird aus dem vorigen erhalten, indem man es mit H_3PO_4 oder HNO_3 versetzt, bis $BaCl_2$ nicht mehr gefällt wird, zur Krystallisation eindampft (Mitscherlich), resp. (bei Anwendung von HNO_3) das Salz mit Alk. ausscheidet (Schwarzenberg, A. 65. 140). Entsteht auch durch unvollständige Neutralisation von H_3PO_4 mit Natronlauge, wobei das Salz der Flüss. durch Alk. entzogen werden kann (Berzelius). Ueber die Darstellung im Grossen aus Na_2S und Aluminiumphosphat siehe Weldon (B. 10. 1976; Ch. C. 1878. 110).

$NaH_2PO_4 + H_2O$ ist dimorph, beide Gestalten gehören nach Mitscherlich (A. ch. 19. 387) dem rhombischen System an; nach Joly und Dufet (C. r. 102. 1391; Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7) ist eine Form monoklin. Reaktion sauer, SG. 2,040 (Schiff). Bei 100° verliert es Krystallwasser, bei 204° die Hälfte des Konstitutionswassers unter Bildung von halbges. Natriumpyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$, bei 244° den Rest, und es bleibt Natriummonometaphosphat zurück. In H_2O sehr llösl.; in Alk. unlösl.

$NaH_2PO_4 + 2H_2O$ scheidet sich aus der bis zum SG. 1,5 konz. Lsg. beim Abkühlen in octaëdrischen Kryst. aus, die der sphenoidischen Hemiëdrie des rhombischen Systems angehören (Joly und Dufet l. c.). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,200$, Molekularrefraktion $\mu.M = 24,0$ (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,225°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 27,0 (Raoult, C. r. 98. 110).

Kaliumnatriumorthophosphat $KNaHPO_4 + 7H_2O$. Mitscherlich (A. ch. 19. 396) stellte dieses Salz dar, indem er KH_2PO_4 durch Na_2CO_3 neutralisirte und die Lsg. kryst. liess. H_3PO_4, NaCl und KOH geben beim Vermischen ihrer Lsgn. Krystalle dieses Salzes, während KCl in der Mutterlauge bleibt (Liebig, A. 62. 344). Monoklin, isomorph mit $Na_2HPO_4 + 7H_2O$; Habitus kurzsäulen- oder dicktafelförmig; SG. 1,671, luftbeständig (Schiff, A. 112. 92; J. 1859. 15).

Neutralisationswärme von H_3PO_4 und NaOH in verschiedenen molekularen Verhältnissen:

NaOH (gel.)	+ 1/6 H_3PO_4 (gel.)	= + 5880 cal.	(J. Thomsen)
„	+ 1/3 „	= +11340 „	
„	+ 1/2 „	= +13540 „	
„	+ 1 „	= +14830 „	
„	+ 2 „	= +14660 „	

1/2 NaOH (gel.)	+ H_3PO_4 (gel.)	= + 7330 cal.	(J. Thomsen),
		= + 7180 „	(Bertholet-Louguinine)
1 „	„	= +14680 „	
1 1/2 „	„	= +20880 „	
2 „	„	= +26330 „	
3 „	„	= +35590 „	
4 „	„	= +35200 „	
5 „	„	= +35500 „	
6 „	„	= +35500 „	

Reaktionswärme:	Na_2HPO_4 (gel.) +	1/2 NaOH (gel.)	= +4100 cal.
	„	1 „	= +7400 „
	„	1 KOH (gel.)	= +7480 „
	„	2 NaOH (gel.)	= +8600 „

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 179; Berthelot und Louguinine, C. r. 81. 1011; Ch. C. 1876. 25; vergl. Joly und Dufet, C. r. 102. 259; Ch. C. 1886. 177). Ueber die thermischen Verhältnisse bei Einwirkung von Säuren auf Natriumphosphate siehe Berthelot und Louguinine (C. r. 81. 1072; A. ch. [5] 9. 36; Ch. C. 1876. 43).

Natriumthiophosphate. Natriummonothiophosphat Na_3PO_3S wurde von Wurtz (A. ch. [3] 20. 472; J. 1847/48. 362) durch Zersetzung von $PSCl_3$ mit Natronlauge in glänzenden, hexagonalen Kryst. erhalten. Kubierschky (J. pr. 139. 97) erhielt dieses Salz, sowie das zweifach und dreifach substituirte aus P_2S_5, das durch Natronlauge in Natriumdithiophosphat $Na_3PS_2O_2$ übergeführt wird; beim schwachen Erwärmen der Lsg. desselben (auf 90°) geht es in Monothiophosphat über.

Na_3PSO_3 kryst. nach Kubierschky wie das Salz von Wurtz mit $12H_2O$ in dünnen, sechsseitigen Blättchen, deren S. 60°.

Das Trithiophosphat **Na_3PS_3O** entsteht auf gleiche Weise wie Natriumdithiophosphat, aber bei niedrigerer T. Harte Kryst.

$Na_3PS_2O_2$. Farblose, sechsseitige Pyramiden, vom S. 45 bis 46°.

Neutrales Natriumpyrophosphat, Gesättigtes Salz $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Glühen von Na_2HPO_4 (Clarke) oder (nach Blum,

Ch. Z. 2. 87; Ch. C. 1887. 402) von 2 Mol. NaCl mit 1 Mol. H_3PO_4: $4NaCl + 2H_3PO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O + 4HCl$. S. ca. 880° (Carnelley, Soc. 33. 273); geschmolzen ein durchsichtiges Glas, nach dem Erkalten eine undurchsichtige, krystallinische Masse. SG. 2,534 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen), 2,373 (Clarke, Am. [3] 14. 281; J. 1877. 143). Hygroskopisch, zieht über 10 Mol. H_2O an, die im Vakuum neben H_2SO_4 wieder entweichen (v. Blücher, P. A. 50. 542). Löslichkeit bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
3,16	3,95	6,23	9,95	13,50	17,45	21,83	25,62	30,04	35,11	40,26

(Poggiale, J. Ph. [3] 44. 273; J. 1863. 181).

$Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ kryst. aus der alkalisch reagirenden Lsg. Monoklin (Rammelsberg, Kryst. Chem. 136; Haidinger, P. A. 16. 510; Handl, A. W. 32. 250; J. 1859. 129; Scacchi, P. A. 109. 365; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7). SG. 1,80 (Mittel) (Clarke, Am. J. of sc. a. arts [3] 14. 289; Joule und Playfair, Chem. Soc. Mem. 2. 401; 3. 57). Löslichkeit bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
5,41	6,81	10,92	18,11	24,97	33,25	44,07	52,11	63,40	77,47	93,11

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,295$, Molekularrefraktion $\mu . M = 78,4$ (Doumer, C. r. 110. 41). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g $Na_4P_2O_7$ in 100 g H_2O 0,172, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 45,8 (Raoult, C. r. 98. 110). Spez. Wärme von $Na_4P_2O_7$ zwischen 17 und 98° 0,22833 (Regnault, A. ch. [3] 1. 129; P. A. 53. 60, 243). Das H_2O-freie Salz geht bei Einwirkung von Säuren, durch Glühen im H-Strom leicht in Orthophosphat über (Struve, J. pr. 79. 350; J. 1860. 73). Beim Glühen mit NH_4Cl (1 Thl.) entstehen Natriummonometaphosphat und NaCl, mit einem Ueberschuss von NH_4Cl auch flüchtiges PCl_5 (H. Rose, P. A. 74. 575). Ueber das Verhalten gegen S und die Halogene siehe Salzer (Arch. Pharm. 231. 663; Ch. C. 1894. [1] 316). Auch in Lsg. geht es leicht (beim Kochen mit Säuren) in Orthophosphat (oder -Säure) über (Stromeyer, Schw. 58. 132). Die Lsg. greift bei langdauerndem Kochen Glasgefässe an und enthält dann ein Orthophosphat (Graham). Ueber die Zersetzung durch Elektrolyse siehe Burckhard (Z. [2] 6. 212; J. 1870. 157); andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 168; I. 2. 132). Lösungswärme von $Na_4P_2O_7$ (anhydrisch) +11850 cal., von $Na_4P_2O_7 + 10H_2O = -11670$ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 118).

Saures Natriumpyrophosphat, Halbgesättigtes Salz $Na_2H_2P_2O_7$ entsteht durch Erhitzen von NaH_2PO_4 auf 190 bis 204° (Graham, siehe oben) oder durch Zersetzen des neutralen Pyrophosphats mit Essigsäure und Fällen mit Alk. (Schwarzenberg, A. 65. 139; J. 1847/48. 346). Kryst. wasserfrei, gibt eine sauer reagirende Lsg. und verliert beim Glühen die Hälfte des Konstitutionswassers, als Rückstand bleibt saures Natriumtetraphosphat $Na_4H_2P_4O_{13}$ (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 328). Die Lsg. zersetzt sich beim Kochen nicht und liefert, mit NaOH neutralisirt, das ges. Pyrophosphat (Graham). Aus der Lsg. in H_2O kryst. es mit H_2O in grossen, durchsichtigen, monoklinen Säulen (Bayer, J. pr. 106. 501; J. 1869. 253; Dufet, Z. Kryst. 14. 610; Ch. C. 1889. [1] 7).

Kaliumnatriumpyrophosphat, durch Neutralisation des vorigen Salzes mit KOH erhalten. Feine, durchsichtige, anscheinend monokline Nadeln von alkalischer Reaktion (Schwarzenberg, A. **65**. 140; J. **1847/48**. 346). Neutralisationswärme:

$H_4P_2O_7$ (gel.) + $^1/_2$ Na_2O (gel.)	= +14400	cal.
„ 1 „	= +28600	„
„ 2 „	= +52800	„
„ 3 „	= +54400	„
NaOH (gel.) + $^1/_6$ $H_4P_2O_7$ (gel.)	= + 9080	„
„ $^1/_3$ „	= +13180	„
„ $^1/_2$ „	= +14320	„
„ 1 „	= +14380	„

Natriummetaphosphate. Natriummonometaphosphat $NaPO_3$. Neutralisationsprodukt von NaOH mit wenig überschüssiger Phosphorsäure beim Erwärmen (Fleitmann, P. A. **78**. 361). Entsteht auch durch Erhitzen von $Na_2H_2P_2O_7$ und NaH_2PO_4 auf 205 bis 244°. Die Lsg. gibt einen Rückstand von Natriummonometaphosphat; beim stärkeren Erhitzen (nicht bis zum Glühen) wird die Masse dichter; geschmolzen ist sie hart und schlackig, in H_2O fast unlösl. (Graham). Ein Gemenge von gleichen Theilen $Na_4P_2O_7$ und NH_4Cl hinterlässt beim Glühen Monometaphosphat, gemischt mit NaCl (Jannison, A. **59**. 350). Das Salz entsteht ferner beim vorsichtigen Erhitzen von $NaNH_4HPO_4$ (siehe Natriumtrimetaphosphat). Man erhält das Salz auch beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. $NaNO_3$ mit 1 Thl. eingedickter H_3PO_4 (Maddrell, A. **61**. 63; J. **1847/48**. 355). Weisses, in H_2O unlösl. Pulver von den Eigenschaften des K-Salzes. S. 617° (Carnelley, Soc. **33**. 273). SG. eines aus $NaNH_4HPO_4$ erhaltenen Produktes 2,476 (Mittel) (Clarke, Am. J. of sc. a. arts [3] **14**. 281). Spez. Wärme zwischen 17 und 445° 0,217 (Kopp, Spl. III. **1**. 289). Ueber besondere Zersetzungen siehe Fleitmann und Henneberg (A. **65**. 334), W. Müller (P. A. **127**. 428), Gmelin-Kraut (II. **1**. 170).

Natriumdimetaphosphat. Die Molekulargewichtsbestimmungen von Tammann (J. pr. [2] **45**. 417) (nach der Gefriermethode) haben ergeben, dass dem als dimetaphosphorsaures Natron bezeichneten Salz die Zusammensetzung des Trimetaphosphats ($Na_3P_3O_9$) zukommt. Dasselbe entsteht durch Umsetzung von Kupfer-(Mangan-, Zink-)dimetaphosphat (eigentlich Trimetaphosphat; aus H_3PO_4 und einem Cu- etc. Salz durch Erhitzen zu erhalten) mit Na_2S, Filtriren etc. Hygroskopische Nadeln, die bei 100° Krystallwasser verlieren. In 7,2 Thln. kaltem H_2O lösl.; die Lsg. geht beim Kochen für sich, wie nach Zusatz von Säuren in H_3PO_4 über. In starkem Alk. unlösl. Die Identität der Trimetaphosphate verschiedener Abkunft ist durch die Uebereinstimmung der elektrischen Leitfähigkeit erwiesen (Tammann).

Die Lsgn. dieses und des entsprechenden K-Salzes vereinigen sich zu einem krystallisirenden Doppelsalz, das beim Schmelzen in H_2O lösl. Glas gibt (Fleitmann, P. A. **78**. 339; J. **1849**. 239).

Natriumtrimetaphosphat. Die Untersuchungen von Tammann (siehe oben) haben gezeigt, dass dieses Salz nach der Formel $Na_2P_2O_6$ zusammengesetzt, also das eigentliche Natriumdimetaphos-

phat ist. Entsteht durch Entwässern von Natriumammoniumphosphat $NaNH_4HPO_4$, wobei nicht bis zum Schmelzen erh. werden darf. Aus der Lsg. kryst. zuerst Natriummonometaphosphat, dann dieses Salz (Fleitmann und Henneberg; siehe auch Lindbom, B. 8. 123). Wird die glasige Masse von NaH_2PO_4 (Fleitmann's Hexametaphosphat) in H_2O gelöst, so krystallisiren Rhomboëder (nach Fleitmann und Henneberg trikline Formen) von neutraler Reaktion und rein salzigem Geschmack. Sie verlieren beim Erhitzen und späteren Schmelzen alles H_2O. In 4,5 Thln. kaltem H_2O lösl. (Fleitmann und Henneberg, 65. 307; J. 1847/48. 357).

Das von Fleitmann und Henneberg (P. A. 78. 354; J. 1849. 241) als tetrametaphosphorsaures Natron bezeichnete Salz, durch Zersetzung von Silber-, Blei-, Wismuth- etc. -metaphosphat mit Na_2S erhalten, gehört nach Tammann zu den Hexametaphosphaten.

Natriumhexametaphosphat $Na_6P_6O_{18}$. Salze dieser Zusammensetzung sind auf den verschiedensten Wegen erhalten worden. Beim Erhitzen von Natriummonometaphosphat (und wohl auch der übrigen Polymeren) bis zum Schmelzen entsteht ein wasserhelles Glas von süsslichem Geschmack, das an der Luft zerfliesslich und selbst in Alk. sehr llösl. ist (Graham).

Nach von Knorre (Z. angew. Ch. 1892. 639; Ch. C. 1892. [2] 1406) und Lüdert (Z. anorg. Ch. 5. 15; Ch. C. 1893. [2] 776) entsteht ein Hexametaphosphat auch, wenn man $Na_2H_2P_2O_7$ auf starke Rothglut erhitzt und schnell abkühlt. Die Lösung zersetzt sich oberhalb 30° in das saure Pyrophosphat und Tetraphosphat.

Nach Tammann besteht dieses Metaphosphat aus mehreren metameren Hexametaphosphaten (wie das elektrische Leitungsvermögen der Salze verschiedener Abkunft zeigt). Von Tammann sind einige der Metameren des Natriumhexametaphosphats (in welchen mehrfach Na z. Th. durch K ersetzt ist) isolirt worden. Aus dem Kaliumsilberhexametaphosphat $K_2Ag_4(PO_3)_6 + H_2O$ (durch Zersetzung von schwerlösl. Kaliummetaphosphat [Monometaphosphat] mit $AgNO_3$ gebildet) und NaCl wurde durch Alk. eine gummiartige Masse gefällt, die geschmolzen glashell wird und die Zusammensetzung besitzt: $K_2Na_4(PO_3)_6 = K_2[Na_4(PO_3)_6]$, durch letztere Formel soll das verschiedene Verhalten der K- und Na-Atome bezeichnet werden. Ein anderes Salz aus dieser Klasse wurde aus 3 Aeq. HPO_3 und 2 Aeq. NaCl bereitet; seine Zusammensetzung ist $K_4Na_2(PO_3)_6$.

Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat $Na_2Na_4(PO_3)_6$, aus Silber- (Cadmium-, Blei- etc.) -metaphosphat und Na_2S, ist eine elastische Masse, in H_2O lösl., stimmt in den Reaktionen mit $Na_2K_4(PO_3)_6$ überein. Aus der elektrischen Leitfähigkeit ist zu erschliessen, dass in den drei letzten Salzen vier Metallatome (K resp. Na) fester an den Säurerest gebunden sind, während die beiden anderen in der Lsg. der Salze als Ionen abgespaltet werden. Von allen wurden die Molekulargewichte (nach der Gefriermethode) bestimmt.

Zwei unlösl. Natriummetaphosphate, deren Konstitution nicht ermittelt wurde, erhielt Tammann 1. als Rückstand bei der Darstellung von Natriumtrimetaphosphat, 2. beim langsamen Abkühlen des geschmolzenen Natriummetaphosphats. Durch Entwässern von Ortho-

phosphorsäure gewonnene glasige Metaphosphorsäure gibt beim Neutralisiren mit Na_2CO_3 neben Na_2HPO_4 ein von Tammann als Natrium-β-metaphosphat bezeichnetes Salz in mikroskopischen Kryst.

Ueber eine Verbindung von Na_2S mit Natriummetaphosphat siehe Müller (P. A. **127**. 428; J. **1866**. 120), Gmelin-Kraut (II. **1**. 193). Neutralisationswärme:

HPO_3 (gel.) +	$^1/_2$ Na_2O (gel.)	= + 7100 cal.
„	1 „	= +14380 „
„	2 „	= +16380 „
„	3 „	= +16500 „

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 191).

Natriumtetraphosphat $Na_6P_4O_{13}$. Beim Erhitzen einer Mischung von Natriumhexametaphosphat mit Natriumpyrophosphat entsteht eine krystallinische Schmelze, aus deren Lsg. in heissem H_2O Kryst. dieses Salzes abgeschieden werden; sie enthalten 40,85% H_2O, das neben H_2SO_4 und beim Glühen abgegeben wird. In 2 Thln. kaltem H_2O lösl.; Reaktion schwach alkalisch, nach dem Kochen sauer (Fleitmann und Henneberg, Uelsmann; siehe Gmelin-Kraut II. **1**. 172).

Natriumdekaphosphat $Na_{12}P_{10}O_{31}$, durch Zusammenschmelzen von Natriumpyrophosphat mit Natriumhexametaphosphat (von Graham) als glasartige Masse gebildet, aus deren Lsg. nur schwierig Kryst. zu erhalten sind (Fleitmann und Henneberg).

Natrium und Arsen.

Natriumarsenite. Die Salze entsprechen den K-Salzen und sind wie diese zu erhalten (Pasteur, A. ch. **68**. 308). In H_2O sehr lösl., schwer kryst. zu erhalten (Filhol, Bloxam). Neutralisationswärme:

As_2O_3 (gel.) +	NaOH (gel.)	= + 7300 cal.
„	2 „	= +13780 „
„	4 „	= +15170 „
„	6 „	= +15580 „

(J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 200).

Natriumarseniate. Trinatriumarseniat, Neutrales Salz $Na_3AsO_4 + 12H_2O$ wird durch Glühen von Arsensäure mit überschüssigem Na_2CO_3 oder aus einer Lsg. der Säure mit überschüssigem NaOH erhalten (Gmelin, Hdb. **2**. 720; Fresenius, J. pr. **49**. 185; **56**. 30; Setterberg, Berz. J. **26**. 106). Isomorph mit dem entsprechenden Phosphat (Dufet, Z. Kryst. **14**. 610; Ch. C. **1889**. [1] 7). Luftbeständig, Reaktion alkalisch. S. 86°. SG. 1,762, des wasserfreien Salzes 2,813 bis 2,858 bei 21° (Clarke, Am. [3] **14**. 281). In 3,5 Thln. H_2O lösl.; die Lsg. zieht CO_2 aus der Luft an. Optische Refraktion der verd. Lsg.: $\mu = 0{,}298$, Mol.-Refraktion $\mu . M = 61{,}4$. Hall (Ch. N. **54**. 294) beschreibt die Hydrate $Na_3AsO_4 + 10H_2O$ und $Na_3AsO_4 + 4^1/_2 H_2O$.

Dinatriumarseniat, Einfachsaures Salz $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$. Eine heisse Lsg. von Arsensäure, mit Na_2CO_3 ges., gibt beim Ein-

unsten (unterhalb 18°) Kryst. dieses Salzes (Fresenius, J. pr. 4. 30). Isomorph mit Na_2HPO_4, an der Luft verwitternd; SG. 1,87 Schiff). Bei höherer T. kryst. es mit $7H_2O$, die bei 200° abgegeben rerden.

Sesquinatriumarseniat, $Na_3H_3As_2O_8 + 3H_2O$ kryst. aus der genau nit NaOH neutralisirten Lsg. der Säure in monoklinen Kryst. In Lsg. spaltet sich das Salz in ein saures, das in Kryst. abgeschieden rird, und eine alkalische Lsg. (Filhol und Senderens, C. r. **93**. 388; Ch. C. **1881**. 675; C. r. 95. 343; Ch. C. **1882**. 613). Mit dem entprechenden K-Salz bildet es $K_3H_3As_2O_8 + NaH_3As_2O_8 + 9H_2O$ (Filhol nd Senderens).

Mononatriumarseniat, Zweifachsaures Salz $NaH_2AsO_4 + H_2O$. Aus dem vorigen erhalten, wenn man so lange Arsensäure zufügt, is Ba-Salze nicht mehr gefällt werden. Konz. Arsensäurelsg. führt NaCl oder $NaNO_3$ in NaH_2AsO_4 über; daneben bilden sich HCl und HNO_3. Isomorph mit NaH_2PO_4 (Joly und Dufet, C. r. **102**. 1391; Ch. C. **1886**. 664). Noch leichter lösl. als Na_3AsO_4; SG. 2,535 (Schiff). Aus der Lsg. ist auch $NaH_2AsO_4 + 7H_2O$ erhalten worden, das ebenalls isomorph mit dem entsprechenden Hydrat von NaH_2PO_4 (Joly nd Dufet l. c.). Neutralisationswärme:

$2H_3AsO_4$ (gel.) +	½	NaOH (gel.)	= + 7330 cal.
„	1	„	= +14830 „
„	2	„	= +27080 „
„	3	„	= +34030 „
„	6	„	= +35280 „
NaOH (gel.) +	⅙	H_3AsO_4 (gel.)	= + 6230 „
„	⅓	„	= +11970 „
„	½	„	= +13790 „
„	1	„	= +14990 „
„	2	„	= +14720 „

J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 197; Joly und Dufet, C. r. 02. 259; Ch. C. **1886**. 177). Die Natriumarseniate finden in der Färberei und Zeugdruckerei Verwendung.

Kaliumnatriumarseniat $KNaHAsO_4 + 8H_2O$, aus vorigem durch Neutralisation mit K_2CO_3 erhalten; SG. 1,864. Nach Kotschoubey nit 9, nach Schiff mit $7H_2O$ kryst.

Die Na-Salze anderer Arsensäuren von complizirterer Zusammenetzung sind nur in Doppelverbindungen bekannt: $2Na_2SO_4 + Na_8As_6O_{19}$ nach Mitscherlich aus 3 Mol. Na_2HAsO_4 [in Lsg.] und 1 Mol. H_2SO_4 erhalten) und $K_2SO_4 + Na_4As_2O_7$ (aus äquivalenten Mengen Na_2SO_4 und Na_2HAsO_4, Setterberg).

$NaFl, Na_3AsO_4 + 12H_2O$ entsteht nach Briegleb (A. ch. [3] **16**. 93; A. **97**. 95) beim Glühen eines Gemenges von 1 Thl. $CaFl_2$, 1 Thl. As_2O_3, 4 Thln. Na_2CO_3 und 3 Thln. $NaNO_3$ und Auskochen in reguären Octaëdern vom SG. 2,849, die sich bei 25° im 9,5-fachen, bei 75° im zweifachen Gewicht H_2O lösen. Aus der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von Na_2HAsO_4 kryst. $Na_8As_6O_{19} + 2Na_2SO_4$ (Mitscherlich). Aequivalente Mengen Na_2HAsO_4 und Na_2SO_4 vereinigen sich zu Na_4As_2O + Na_2SO_4 (Setterberg).

Natriumsulfarsenite. $\mathbf{NaAsS_2}$ und $\mathbf{Na_3AsS_3}$ werden wie die entsprechenden K-Verbindungen erhalten und sind diesen sehr ähnlich. Nilson (J. pr. [2] **14.** 2) stellte die folgenden dar:

$\mathbf{Na_2S, As_2S_3 + H_2O}$ durch Sättigen von As_2S_3 mit NaSH oder Na_2S als braune, amorphe Masse, die mit H_2O blutroth wird.

$\mathbf{Na_2S, 2As_2S_3 + 6H_2O}$, auf gleiche Weise als rothbraune, amorphe Fällung erhalten, die mit H_2O ein blutrothes Koagulum gibt. Die Lsg. in viel H_2O wird beim Kochen unter Gelbfärbung zersetzt.

$\mathbf{Na_2S, As_2S_3 + 3H_2O}$ entsteht beim Kochen der Lsgn. von NaSH mit As_2S_3 als braune, amorphe Fällung.

Natriumsulfarseniate. $\mathbf{Na_4As_2S_7}$. Durch Digestion einer Lsg. von Na_2S mit As_2S_5 in farblosen oder gelblichen, luftbeständigen Prismen erhalten (Fresenius, Fr. **1.** 192; Rammelsberg, P. A. **52.** 249; **90.** 40). Die Lsg. von Na_2HAsO_4, mit H_2S behandelt, gibt eine citronengelbe, hygroskopische Masse derselben Zusammensetzung.

$\mathbf{Na_3AsS_4 + 7^1/_2 H_2O}$. Aus der Lsg. des vorigen durch Alk. als Krystallschuppen gefällt; kryst. aus der siedenden Lsg. in sechsseitigen, aus der kalten in vierseitigen Prismen. Beim gelinden Erwärmen verlieren sie H_2O und schmelzen bei höherer T. zu einer rothen Flüss. In der Mutterlauge dieses Salzes befindet sich $NaAsS_3$, das aber noch nicht in fester Form erhalten werden konnte. $Na_2S, As_2S_3 + 3H_2O$ (s. oben) gibt mit der doppelten Menge NaSH behandelt eine Ausscheidung von As; dann kryst. aus der Lsg. $3Na_2S, As_2S_5 + 18H_2O$ (Nilson l. c. 159).

Wird die gelbe Lsg. von As_2S_3 in Na_2CO_3 eingedampft, so entsteht eine lederbraune Masse, aus der Nilson (l. c.) ausser den genannten Sulfarseniaten noch das

Sulfoxyarseniat $Na_2O, 2(As_2S_3O_2) + 7H_2O$ absonderte. Granatrothe, sechsseitige Tafeln oder kurze Prismen, die durch H_2O unter Gelbfärbung zersetzt werden.

Andere Sulfoxyarseniate stellte Preis dar (Ch. C. **1882.** 747; Ch. Z. **14**; Ch. C. **1890.** [1] 930; A. **257.** 178; Ch. C. **1890.** [1] 1049). Nach ihm entsteht das von Nilson gefundene Sulfoxyarseniat auch beim Zusammenwirken von NaSH, As_2O_3 und S; es besitzt aber die Zusammensetzung $2Na_2O, As_2O_3, 5As_2S_3 + 15H_2O$.

$\mathbf{Na_3AsS_2O_2 + 10H_2O}$ entsteht bei Einwirkung von NaOH auf Na_3AsS_4; fast farblose, rhombische Kryst. Beim Erhitzen von As_2O_3 mit Na_2S-Lsg. entsteht neben As und Na_3AsO_4:

$\mathbf{Na_3AsSO_3 + 12H_2O}$ in farblosen, säulenförmigen Kryst.

$\mathbf{Na_2HAsSO_3 + 8H_2O}$, tafelförmige, llösl. Kryst.

$\mathbf{Na_3AsS_2O_2 + 10H_2O}$, farblose, rhombische, prismatische Kryst., ebenfalls llösl. Geuther (A. **240.** 221) erhielt $Na_6As_2S_3O_5 + 24H_2O$ als ungefärbte Kryst. aus der heissen Lsg. von AsS in Na_2CO_3.

Ein Kaliumnatriumsulfarseniat kryst. aus dem Gemisch der Lsgn. beider in gelblichen, vierseitigen Tafeln.

Natrium und Antimon.

Natriummonoantimonit $\mathbf{NaSbO_2 + 3H_2O}$. Man sättigt eine Lsg. von 1 Thl. NaOH in 2 Thln. H_2O in der Siedehitze mit Sb_2O_3, giesst in

eine grosse Menge siedendes H_2O und filtr. Beim Abkühlen scheiden sich quadratische Tafeln ab, beim Umkrystallisiren erscheinen Octaëder. Zersetzt sich an feuchter Luft rasch in amorphes Sb_2O_3 und Na_2CO_3; H_2O scheidet prismatisches Sb_2O_3 ab.

Natriumsesquiantimonit $2Na_2O, 3Sb_2O_3 + H_2O$ ($= Na_4Sb_6O_{11} + H_2O$). Sb_2O_3 wird in einer siedenden Lsg. von 1 Thl. NaOH in 2 Thln. H_2O in kleinen Portionen bis zur Sättigung gelöst; beim Erkalten kryst. die Verbindung.

Natriumdiantimonit $Na_2Sb_4O_7$, wie das vorige, aber bei Ueberschuss von Sb_2O_3 erhalten. Rhombische Tafeln.

Natriumtriantimonit $Na_2Sb_6O_{10}$, ebenso, wenn man die Lsg. nur bis 100° erwärmt (Terreil, Cormimboeuf, C. r. **115**. 1305; Ch. C. **1893**. [1] 250).

Natriumantimoniate. $NaSbO_3$ wird durch gummiartiges Kaliumantimoniat aus Na-Salzen als voluminöser, amorpher Niederschlag gefällt. In H_2O verwandelt sich der Niederschlag in körniges Natriummetantimoniat, das auch durch Fällung eines Na-Salzes mit Kaliummetantimoniat entsteht (Berzelius, Frémy, J. pr. 29. 86). $NaSbO_3$ wird ferner durch Kochen von Sb_2S_5 mit Natronlauge, durch Behandeln der Lsgn. von Sb_2O_3-Verbindungen ($SbCl_3$ Brechweinstein) oder von Sb_2O_3 selbst mit heisser Natronlauge und Oxydationsmitteln (Kaliumbichromat, rothes Blutlaugensalz, H_2O_2, $KMnO_4$) gebildet (Knorre und Olschewsky, B. 18. 2359). Das Metantimoniat ist $2NaSbO_3 + 7H_2O$; 1 Mol. H_2O wird erst oberhalb 200° ausgetrieben, man kann es deswegen als ein saures Pyroantimoniat auffassen: $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$. In 350 Thln. H_2O lösl. Nach Heffter (P. A. 86. 417) wird beim Glühen etwas Na_2O frei, das aus der Luft schnell CO_2 anzieht (Knorre und Olschewsky bestätigen dies nicht).

Natriumsulfantimonite. $NaSbS_2$ wird aus der Lsg. von Sb_2S_3 in Natronlauge mit Alk. gefällt. Amorphes, dunkles Pulver. Bildet ein Hydrat $NaSbS_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (Unger, v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 699).

Natriumsulfantimoniate. $Na_3SbS_4 + 9H_2O$, (Schlippe'sches Salz) (Schw. 33. 320). Wird gewöhnlich durch Kochen eines Gemenges von S und Sb_2S_3 mit Natronlauge dargestellt. Kryst. aus der Lsg. in Tetraëdern oder anderen Formen der tetraëdrischen Hemiëdrie des regulären Systems. Die Kryst. zeigen Zirkularpolarisation. Geschmack kühlend, salzig und hepatisch. SG. 1,806 (Schröder). Bei 15° in 2,9 Thln. H_2O lösl., aus der Lsg. durch Alk. gefällt. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Erhitzen zu einer braunen Masse. An feuchter Luft überziehen sich die Kryst. mit einer braunen Kruste von Sb_2S_3, Sb_2S_5 und Na_2S, auch entstehen $NaHCO_3$ und $Na_2S_2O_3$ (Rammelsberg, P. A. 52. 193; B. 2. 34; v. Fehling l. c. 703). Säuren fällen aus der Lsg. Sb_2S_5. Das Schlippe'sche Salz dient zur Bereitung des medizinisch und technisch verwendeten Sulfur auratum (Sb_2S_5).

Aus der Mutterlauge des Schlippe'schen Salzes kryst. $Na_3SbS_4 + Na_2S_2O_3 + 10H_2O$ in sechsseitigen Pyramiden.

Bildungswärme von Na_3SbS_3 (gelöst) nach der Reaktion Sb_2S_3 (gefällt) $+ 3Na_2S$ (gelöst) $= 2Na_3SbS_3$ (gelöst) $= +22200$ cal., berechnet aus der Wärmetönung bei den Reaktionen $SbCl_3 + 3Na_2S$

(gelöst) = Na_3SbS_3 + 3NaCl = +62000 bis +69000 cal., und $2Na_3SbS_3$ + 6HCl = 6NaCl (gelöst) + $3H_2S$ (gelöst) + Sb_2S_3 (gefällt) = +36200 bis +37200 cal. (Berthelot, A. ch. [6] **10.** 133).

3NaCl,SbCl₃ → $3NaCl,SbCl_3$, Blätter;

$3NaJ,2SbJ_3 + 10H_2O$, orangerothe, rechtwinkelige Tafeln;

$NaFl,SbFl_3 + (2)NaFl$, glänzende Prismen, in 14 Thln. kaltem H_2O, in 4 Thln. siedendem lösl.; Lsg. sauer reagirend;

$Na_2SO_4,SbFl_3$, wie das entsprechende K-Salz zu erhalten (de Haën, Ch. C. **1889.** [1] 176);

$NaFl,SbFl_5$, anscheinend Würfel; gehen beim Erwärmen im feuchten Zustande in $NaFl,SbOFl_3 + H_2O$ über. Hexagonale, zerfliessliche Prismen. Darstellung aller wie bei den entsprechenden K-Verbindungen (v. Fehling, Handwörterb. I. 670 ff.).

Natrium und Wismuth.

$2NaCl,BiCl_3 + 3H_2O$.

$NaJ,BiJ_3 + H_2O$, braune Kryst.

$NaJ(Sb,Bi)J_3 + 2H_2O$ aus einem Gemisch von Sb und Bi, Br und NaJ.

$3NaJ,2SbJ_3 + 12H_2O$, granatrothe, rechtwinkelige Prismen (Wurtz, Dict. d. chem. I. 608).

Natrium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffnatrium, Acetylennatrium. Na absorbirt beim Erwärmen Acetylengas und schmilzt; es entsteht C_2HNa; bei dunkler Rothglut bleibt eine schwarze, kohlige Masse Ca_2Na_2, aus welcher durch H_2O wieder Acetylen entwickelt wird. Das gleiche Produkt geben Na und Allylen (Berthelot, Bl. [2] 5. 188; J. **1866.** 514).

Natriumkarbonat.

Soda, Alkali minerale fixum.

Na_2CO_3; MG. 105,84, 100 Thle. enthalten 43,45 Na, 11,31 C, 45,42 O.

Geschichtliches siehe bei Na und K.

Vorkommen: Natriumkarbonat ist in vielen Mineralwässern gelöst (als $NaHCO_3$) enthalten (Karlsbad, Ems, Marienbad, Bilin etc.); besonders aber in den Natronseen Aegyptens, Kaliforniens, Mexikos; es kryst. dort als Natriumsesquikarbonat [siehe dieses] (Trona in Aegypten, Urao in Südamerika) aus; in ostindischen Seen gemengt mit Na_2CO_3 (Wallace, Ch. N. **27.** 205; Bl. [2] **20.** 263; Ch. C. **1877.** 272).

In den Steppen Ungarns wittert Na_2CO_3 (mit oder ohne H_2O) aus der Erde aus; es erscheint auch als Verwitterungskruste an Thonschiefer, vulkanischen Gesteinen (Trass) und Mauern (Mauersalpeter) (Kuhlmann, A. **38**. 42; A. Vogel, J. pr. **25**. 230; Ritthausen, J. pr. **102**. 375 etc.; siehe Gmelin-Kraut II. **1**. 136).

Bildung. Ueber die Entstehung aus CO_2 und Na siehe Gmelin-Kraut (I. **2**. 78). Flüss. CO_2 greift Na nur langsam an (Cailletet, C. r. **75**. 1271; Bl. [2] **19**. 20). Nach Beketoff (B. **13**. 2391) wirkt CO_2 bei gewöhnlicher T. nicht auf Na_2O ein; bei 400° geht die Vereinigung sehr schnell (unter Erglühen) vor sich. CO verbindet sich mit Na_2O zwischen 290 und 300° zu Na_2CO_3, wobei Tropfen von Na ausgeschieden werden (Beketoff, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **1883**. 277; B. **16**. 1854). NaOH zerfliesst an feuchter Luft und wird durch Aufnahme von CO_2 wieder fest. Diese Reaktion bildet den Abschluss bei manchen neuerdings angegebenen Verfahren zur Sodadarstellung. Die Hauptprozesse bei der Sodafabrikation beruhen auf Umsetzungsreaktionen: zwischen Na_2S und $CaCO_3$, NH_4HCO_3 und NaCl, $NaNO_3$ und K_2CO_3, $Na_6Al_{12}Fl_{12}$ und CaO etc. Die besonders in Salzpflanzen vorkommenden organischsauren Na-Salze gehen beim Glühen in Natriumkarbonat über (vergl. auch K_2CO_3).

Darstellung. Bis zum Aufkommen des Leblanc-Sodaverfahrens gewann man Soda hauptsächlich durch Veraschen natronreicher Pflanzen (Meerstrandspflanzen, z. B. Atriplex, Salicornia, Salsola; oder Meerpflanzen, wie Fucusarten, Laminarien, Zostera), ein an den Küsten Frankreichs, in Spanien, Schottland noch jetzt gebräuchliches Verfahren. Das gewöhnlich nur geringe Mengen Na_2CO_3 (3 bis 30%) enthaltende Produkt wird in Spanien Barilla, in Frankreich Varec und Salicor, in Grossbritannien Kelp, in Süd-Russland Araxessoda genannt. Bei der Verarbeitung von Schlempekohle auf Pottasche tritt als Nebenprodukt Soda in grossen Mengen auf (siehe Wagner, Chem. Technol. **1886**).

In Folge der Bestrebungen, die mineralischen Vorkommen von Na, vor allem Steinsalz, für die Sodafabrikation zu verwerthen, sind zahlreiche Verfahren ausgearbeitet worden, von denen bisher zwei weiteste Verbreitung fanden, der Leblanc- und der Ammoniaksodaprozess.

I. *Der Leblanc-Sodaprozess* wurde 1793 von dem Erfinder Leblanc dem Wohlfahrtsausschuss mitgetheilt; er hat nach der chemischen Seite bis zur Gegenwart wenig Aenderungen erfahren. Dieser Prozess zerfällt in folgende Abschnitte.

1. Erzeugung von Na_2SO_4 aus NaCl. Die Ueberführung wird durch H_2SO_4, $SO_2 + O$, durch Umsetzung mit manchen Sulfaten (z. B. Kieserit $MgSO_4 + H_2O$), Rösten mit Pyriten bewirkt. Die Zersetzung von NaCl durch H_2SO_4 (Kammerschwefelsäure) geschieht in Flammöfen (nach Gossage, Gamble, Mactear; siehe Wagner, Technol. **1886**. 212); es wird zunächst $NaHSO_4$ gebildet; bei höherer T. setzt sich dieses mit NaCl in Na_2SO_4 und HCl um. Nach Hargreaves und Robinson (W. J. **1875**. 384; **1876**. 365; **1878**. 370; **1882**. 330) lässt man SO_2 (2 Vol.) mit Luft (entsprechend 1 Vol. O) und Wasserdampf (2 Vol.) in Rothglühhitze auf NaCl einwirken: $SO_2 + O + H_2O$

$+ 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl$. Ueber Gewinnung von Na_2SO_4 (auch K_2SO_4) aus $MgSO_4$ (oder Kainit) und NaCl(KCl) siehe Townsend (B. 13. 1891).

2. Umwandlung des Sulfats in Rohsoda. Das Sulfat wird mit Kreide (zuweilen auch Kalkhydrat) und Kohle gemischt und das Gemenge im Flammenofen unter Umrühren geschmolzen. Die hierbei stattfindenden chemischen Prozesse sind erst durch die neueren Untersuchungen von Gossage und Scheurer-Kestner aufgeklärt worden. Dumas nahm die folgenden Zersetzungen an: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$ und $2Na_2S + 3CaCO_3 = 2Na_2CO_3 + CaO + 2CaS + CO_2$. Wahrscheinlich verliert aber nach der Bildung von Na_2S das $CaCO_3$ die CO_2, so dass ein Gemenge von CaO, Na_2S und C bleibt, das sich in Na_2O und CaS umsetzt; ersteres nimmt die beim Verbrennen des C entstehende CO_2 auf. Die Prozesse der Sodabildung lassen sich jetzt in die folgenden beiden Reaktionsgleichungen zusammenfassen: $5Na_2SO_4 + 10C = 5Na_2S + 10CO_2$ und $5Na_2S + 7CaCO_3 = 5Na_2CO_3 + 5CaS + 2CaO + 2CO_2$. Während des Schmelzens entwickelt sich auch CO (das mit blauer Flamme verbrennt); es tritt erst nach Beendigung der Hauptreaktion auf und entsteht nach Unger durch Reduktion des überschüssig angewandten $CaCO_3$ mit Kohle (vergl. W. J. **1880.** 276) (Kolb, Arch. [4] **7.** 118; J. **1866.** 849; Scheurer-Kestner, A. ch. [4] **11.** 220; J. **1867.** 904). Das von Leblanc angegebene Mischungsverhältniss ist: 100 Thle. Sulfat, 100 Thle. $CaCO_3$, 50 Thle. Kohle; gegenwärtig werden auf 100 Thle. Sulfat 90 bis 121 Thle. $CaCO_3$, 40 bis 75 Thle. Kohle angewandt. Ein Ueberschuss von $CaCO_3$ ist zu empfehlen, weil der Kalk als unschmelzbare Substanz in der nur breiartig erweichten Schmelze unvollständig zur Wirkung kommt und theilweise in CaO und CO_2 zerfällt (CaO wirkt auf Na_2S nicht ein). Auch von der Kohle wird wesentlich mehr als die theoretisch erforderliche Menge verwandt; ein Theil wird bei der Nebenreaktion, welche zur Bildung von CO führt, verbraucht, dient aber deswegen dazu, den Zeitpunkt zu erkennen, wo die Hauptreaktion beendet ist (Erscheinen der blauen CO-Flamme). Bei niedriger T. dargestellte Rohsoda ist nur zusammengefrittet und enthält viel unzersetztes Na_2S, zu stark erh. enthält Na_2S_2, das durch Einwirkung von CaS auf Na_2CO_3 gebildet wurde: $2CaS + Na_2CO_3 = Na_2S_2 + 2CaO + CO$ (Scheurer-Kestner). Wird die Schmelze längere Zeit an der Luft erh., so geht CaS in $CaSO_4$ über, das sich mit Na_2CO_3 beim Auslaugen in Na_2SO_4 und $CaCO_3$ umsetzt (Pelouze, C. r. 48. 768; J. **1859.** 716). Der Schmelzprozess wird in Flammenöfen (mit Kohle- oder Gasfeuerung), auf Drehherden (Drehcylindern, Revolvern) vorgenommen.

Die Zusammensetzung der Rohsodaschmelze ist annähernd: 45 Na_2CO_3, 30 CaS, 10 CaO, 5 $CaCO_3$, 10 andere Bestandtheile. Eine nicht unbeträchtliche Menge des Na (bis 30, selten unter 5%) geht verloren, bleibt als unzersetztes Na_2SO_4 oder unlösliche Na-Verbindungen zurück; ein geringer Theil des Na verflüchtigt sich.

Die Ueberführung der Rohsoda in gereinigte geschieht durch Auslaugen der Schmelze und Abdampfen (eventuell nach dem Reinigen der Lauge). Wird die Schmelze vor dem Auslaugen feuchter Luft ausgesetzt, so ist ein Zurückgehen des Gehaltes an Na_2CO_3 nicht zu verhüten; $Ca(OH)_2$ setzt sich mit Na_2CO_3 um, CaS wird zu $CaSO_4$

t, das ebenfalls Na_2CO_3 in Sulfat zurückverwandelt. Günstig ist die Oxydation von Na_2S zu Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$. Durch iatisches Auslaugen wird die Schmelze in eine Lsg. von Na_2CO_3 5%) und einen unlöslichen Rückstand (Sodarückstand) zerlegt. eschaffenheit der Lauge hängt von der Zusammensetzung der Rohab. Ausser Na_2CO_3 findet sich darin NaOH, das durch Einwirvon $Ca(OH)_2$ auf Na_2CO_3 gebildet wird; der Gehalt an Na_2S ist r Lauge grösser als in der Schmelze, da CaS mit H_2O in $Ca(OH)_2$ $Ca(SH)_2$ zerfällt und letzteres mit NaOH Na_2S gibt; auch Na_2CO_3 sich mit CaS um. Diese Reaktionen finden um so leichter statt, rker die Verdünnung der Lauge, je höher die T. ist, und je länger inwirkung von H_2O dauert. Neben den genannten Verunreinin kommen noch Natriumsulfit, Natriumthiosulfat (ca. 0,35%), iatrium, Thonerde, Kieselerde, Spuren von Fe (als Sulfid und cyannatrium) vor; das Sulfid scheidet sich allmählich als Nieder- ab.

Zur Zerstörung der lästigen Fe- und S-Verbindungen sind viele hläge gemacht worden. Ferrocyannatrium wird durch Na_2CO_3 las gleichzeitig anwesende $Na_2S_2O_3$ beim Erhitzen auf 180° als iedergeschlagen: $Na_4Fe(CN)_6 + 6Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O =$ $CN + 6Na_2SO_3 + 2NaHCO_3 + FeO$; gleichzeitig spaltet sich ein des Cyans in NH_3 und Ameisensäure (Hurter und Carey, 30. 285). Der S der Sulfite wird häufig durch Oxydation mittelst Luftstroms beseitigt; ein Zusatz von $MnCl_2$ (Ch. C. **1880**. 336) Mn_3O_4-Hydrat (Weldon-Schlamm, der zugleich die Cyanide oxy- B. **12**. 2192), eine Mischung von Fe_2O_3 oder $FeCO_3$ mit $Ca(OH)_2$ $CaCO_3$ (Chance, B. **20**. 28c; Ch. C. **1887**. 374), Zn oder ZnO iell, W. J. **1880**. 277) beschleunigt die Oxydation. Mathieson Hawliczek (B. **21**. 78c) wenden überhitzten Wasserdampf an (von ois 500°), der S- und Cyan-Verbindungen unter Entwickelung von und NH_3 zerstört. Scheurer-Kestner (C. r. **92**. 878; Ch. C. 393), sowie Deacon und Hurter (B. **19**. 470c) empfehlen, elektrischen Strom durch die Lsg. zu leiten, wodurch ein Theil als solcher ausgeschieden wird, ein anderer als Sulfat zurückbleibt . auch Pechiney, Ch. C. **1878**. 2158; Weldon, B. **12**. 139, 1492). Beim Abdampfen der Lsg. scheidet sich zuerst $Na_2CO_3 + H_2O$ ie Mutterlauge (Rothlauge) enthält vorzugsweise NaOHund Na_2S. ausgesoggte Sodasalz wird in einem Flammenofen calcinirt, um zu oxydiren; das Produkt ist die calcinirte Soda. Man dampft die Lsg. ohne weiteres zur Trockne.

Zur Darstellung der krystallisirten Soda $Na_2CO_3 + 10H_2O$ die calcinirte Soda in heissem H_2O gelöst, geklärt und erkalten sen; alsdann setzen sich grosse Kryst. ab, die durch Umkryst. eisser Lsg. gereinigt werden.

Verarbeitung der Sodarückstände. Der beim Auslaugen der daschmelze bleibende Rückstand enthält als werthvollen Bestand- S, den abzuscheiden in mehrfacher Hinsicht wünschenswerth ist. in neuerer Zeit ist die Rückgewinnung gelungen, welche nach olgenden Methoden betrieben wird:

1. Nach Schaffner (W. J. **1868**. 185; J. pr. **106**. 62). Die ickstände werden der Luft ausgesetzt und dadurch die Ca- und

S-Verbindungen oxydirt; es entsteht anfangs Polysulfuret, das in Calciumthiosulfat CaS_2O_3 übergeht. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Prozesses laugt man mit HCl aus, dabei wird S gefällt, SO_2 entwickelt sich, wirkt aber sogleich auf die Calciumsulfide unter Regeneration von CaS_2O_3. Schaffner stellte aus Laugen von verschieden stark oxydirten Rückständen Mischungen dar, welche nach Zusatz von HCl immer noch überschüssiges SO_2 entliessen. Mond (Ch. N. **1867**. 176; **1868**. 461; W. J. **1868**. 177), der die Oxydation der Rückstände in den Auslaugekästen vor sich gehen lässt, bringt abwechselnd HCl und Schwefellauge zusammen, in der das Mengen-Verhältniss von Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat derart ist, dass weder H_2S noch SO_2 frei werden kann. Die Zusammensetzung der anzuwendenden Schwefellauge wird nach Mond aus der Zersetzungsgleichung berechnet: $CaSO_3 + 2CaS + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + 3S$. Der ausgefällte S wird durch überhitzten Wasserdampf unter Druck mit einem Zusatz von Kalkmilch (zur Entfernung der noch vorhandenen freien Säure) geschmolzen. Der eigentliche Verlauf des Oxydationsprozesses ist wahrscheinlich im wesentlichen folgender: Feuchte Luft bewirkt zunächst blosse Hydratation von CaS zu Ca(SH)(OH), diese Verbindung gibt bei weiterer Einwirkung von H_2O $Ca(OH)_2$ und H_2S; H_2S mit Ca(OH)(SH) wieder $Ca(SH)_2$. Der O wirkt nun auf H_2S und macht daraus S frei. $Ca(OH)_2$ aber reagirt mit S in der Hitze unter Bildung von Calciumpolysulfid und Calciumthiosulfat: $12S + 3Ca(OH)_2 = CaS_2O_3 + 2CaS_5 + 3H_2O$. In der Lsg. sind also schliesslich Calciumthiosulfat und Calciumpentasulfid vorhanden, welche mit HCl SO_2 und H_2S geben (Divers). Niedere Sulfide von Ca sind jedenfalls in der Schwefellauge nicht sicher nachgewiesen, dagegen enthält sie auch Calcium- und Natriumsulfit, sowie das von Schöne beobachtete Calciumoxytetrasulfid $Ca(OS)_4 + 9H_2O$. Die Sulfide werden durch SO_2 in Thiosulfat übergeführt; aus letzterem entsteht durch Einwirkung von überschüssigem SO_2 Trithionat CaS_3O_6 nach: $2CaS_2O_3 + 3SO_2 = 2CaS_3O_6 + S$, das beim Erwärmen in $CaSO_4$ und SO_2 zerfällt (siehe dagegen Lunge, B. **11**. 521; Ch. C. **1878**. 360; D. **228**. 252). Auch Pentathionsäure kann gelegentlich beim Zusammentreffen von SO_2 und H_2S entstehen, zerfällt aber schnell in SO_2 und $CaSO_4$ (Lunge, J. **1878**. 294). Es gelingt bei diesem Verfahren nicht, allen S durch Auslaugen der Rückstände in Lsg. zu bringen, da Ca(OH)(SH) in $Ca(SH)_2$-Lsg. unlösl. ist und die Zersetzung von $Ca(OH)_2$ und H_2S alsdann nicht erfolgen kann. (Vergl. Rosenstiehl, Bl. [2] 9. 339; W. J. **1868**. 195; Oppenheim, B. **1**. 242; Scheurer-Kestner, Bl. [2] 9. 419; W. J. **1868**. 184; Mond, W. J. **1871**. 276).

Ein ähnliches Verfahren, bei dem gleichzeitig die Wiederbelebung der Mn-Rückstände von der Chlorkalkfabrikation bezweckt wird, ist von P. W. Hofmann angegeben worden. Die Oxydation der Rückstände wird durch einen Zusatz von FeS wesentlich beschleunigt, geschieht aber im übrigen in ähnlicher Weise wie beim vorigen Verfahren. Die Laugen werden mit den noch viel HCl-haltenden Manganbrühen vereinigt, worauf, gewöhnlich unter H_2S-Entwickelung, S ausfällt. H_2S wird zu SO_2 verbrannt und dieses Gas in die Schwefellauge geleitet, in welcher sich dann unter S-Abscheidung Calciumthiosulfat bildet, das man durch Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 in Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ überführt. Man ver-

mischt die neutralen Manganbrühen wieder mit oxydirten und frischen Rückständen, fällt durch Kalk Fe aus und behandelt von neuem mit Schwefellauge. Diesmal entsteht ein Mn-haltiger Niederschlag, der zur Darstellung von H_2SO_4 und der für die Chlorkalkfabrikation tauglichen Manganoxyde dient.

Die beschriebenen Verfahren sind nicht geeignet, um den ganzen S-Gehalt der Rückstände wieder zu gewinnen; auch bleibt alles Ca unverwendbar zurück. Schaffner und Helbig (W. J. 1878. 419; 1879. 273; 1882. 359; 1883. 258) erreichten die vollständige Ausnutzung auf folgendem Wege: CaS (des Rückstandes) und $MgCl_2$ setzen sich in $CaCl_2$ und MgS um (beim Erhitzen). $MgS + 2H_2O$ gibt $Mg(OH)_2 + H_2S$. Nach dem Austreiben von H_2S wird in dem Rückstande (wesentlich MgO und $CaCl_2$) durch Einleiten von CO_2 folgende Zersetzung bewirkt: $MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3$. H_2S lässt man auf SO_2 einwirken, wobei der gesammte S abgeschieden wird. Als Nebenprodukte entstehen bei letzterem Prozess häufig Tetra- und Pentathionsäure; Gegenwart einer Lsg. von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ verhindert ihre Entstehung. Abänderungen von Kynaston (D. 260. 232; Ch. C. 1886. 493). Nach dem Vorschlag von Opl wird durch Einleiten von H_2S das S als $Ca(SH)_2$ in Lsg. gebracht und letzteres durch Erhitzen in H_2S und $Ca(OH)_2$ zerlegt (D. 246. 37; Ch. C. 1883. 9). Chance (Ch. C. 1888. 695) lässt CO_2 (aus Kalköfen) auf die Schwefellauge einwirken; es entsteht H_2S, der zu SO_2 oxydirt wird; ähnlich verfährt Mactear (B. 17. 32c). Ueber Gewinnung von Na_2S aus Sodarückständen siehe Weldon (Pharm. J. 1882. 483; B. 16. 223).

Ammoniak-Sodaprozess. Von Dyar und Hemming bereits 1838 angewendet; Schlösing und Rollant führten einige Verbesserungen aus (A. ch. [4] 14. 5; W. J. 1868. 199); Solvay vervollkommnete das Verfahren so weit, dass es die Leblanc-Sodafabrikation erheblich zurückdrängte (Solvay, Bl. [2] 19. 479; B. 6. 842, 846; R. Wagner, Deutsche Ind.-Ztg. 1873. 341; Ch. C. 1873. 636; Bouvonlard, Bl. [2] 19. 286; Mond, D. 258. 335; Ch. C. 1886. 189). In die Lsg. von 30 bis 33 Thln. NaCl in 200 Thln. H_2O wird NH_3 eingeleitet, sodann unter Druck CO_2. Es vereinigen sich zuerst NH_3 und CO_2 zu Ammoniumbikarbonat NH_4HCO_3. Darauf tritt folgende Reaktion ein: $NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl$. Die letztere Reaktion lässt man in dem sog. Absorbirer vor sich gehen, einem langen Cylinder mit vielen Querplatten, die von zahlreichen Oeffnungen durchbohrt sind. $NaHCO_3$ scheidet sich in dem Cylinder als krystallinischer Niederschlag ab, wird durch Filtration von der Lauge geschieden und durch Calcination (in verschiedenartigen Gefässen) in Soda übergeführt. Um die Ausfällung von NH_4HCO_3 zu verhindern, setzt Schreib (D. 261. 349; Ch. C. 1886. 825; B. 19. 720c) der ammoniakalischen NaCl-Lsg. während der Sättigung mit CO_2 festes NaCl zu; in dem Maasse, wie $NaHCO_3$ ausfällt, löst sich dann NaCl, so dass etwa ausgeschiedenes NH_4HCO_3 sogleich zersetzt werden kann. Die Zersetzung von NaCl durch NH_4HCO_3 erfolgt niemals vollständig, zuweilen findet sogar Rückzersetzung von $NaHCO_3$ zu NaCl statt (siehe Bauer, B. 7. 272; Günsberg, B. 7. 644; Schlösing, B. 16. 1244). Die günstigste Ausbeute wird mit einer Lsg. von

24,3 bis 25,8% NaCl und 11,5 bis 8,9% NH_3 erzielt, nämlich 73% der theoretischen (Schreib, Z. angew. Chem.). Schlösing stellt neuerdings erst krystallinisches NH_4HCO_3 dar und behandelt dies mit NaCl-Lsg. (B. **19.** 805c; Lunge, Z. angew. Chem. **1889.** 695; Ch. C. 1890. **1.** 365). „Die Mutterlauge von $NaHCO_3$ kann durch weiteres Einleiten von NH_3 und CO_2 wieder zur Zersetzung von NaCl fähig gemacht werden (Schreib, Z. angew. Chem. **1889.** 445, 486; Ch. C. 1889. **2.** 822; Schüchtermann, B. **16.** 813). Aus dem Nebenprodukt NH_4Cl gewinnt man durch Erhitzen mit CaO alles NH_3 wieder (siehe auch Wigg und Pratt, B. **18.** 305c; Wagner, Chem. Technol. **1886.** 242; Solvay, B. **11.** 998, 1268, 1701; **12.** 2388; Schreib, Ch. Z. **14.** 489; Ch. C. 1890. **1.** 883). Ueber Benutzung von Gaswasser (enthaltend NH_4HCO_3) beim Ammoniaksodaprozess siehe D. **223.** 82; Ch. C. **1877.** 169.

Krystallsoda scheidet sich aus der zum Sieden erh. Lsg. von $NaHCO_3$ ab, nachdem die CO_2-Entwickelung beendet ist (B. **17.** 242). Carey und Hurter (B. **17.** 5940) ersetzen in dem Ammoniaksodaprozess NaCl durch Na_2SO_4; die Umsetzung geht aber nur bei bestimmter T. und unter hohem Druck vor sich (Wagner, **1886.** 245; siehe auch Wigg, B. **18.** 463c; Weldon, B. **17.** 594c).

Von anderen Methoden zur Darstellung von Soda sind noch in Anwendung: 1. Kryolith $Na_6Al_{12}Fl_{12}$ wird mit CaO oder Kreide erh.: $Na_6Al_2Fl_{12} + 6CaO = 6CaFl_2 + 2Na_3AlO_3$. Letztere Verbindung wird in Lsg. durch CO_2 zersetzt, Thonerde (die auf Al-Salze verarbeitet wird) schlägt sich nieder, während Soda gelöst bleibt (Schwarz, D. **166.** 283; J. **1862.** 666; J. Thomsen, D. **166.** 441; Bing, Ch. C. **1863.** 960; Smith, Ch. N. **23.** 270; Ch. C. **1871.** 406; J. Thomsen, D. **167.** 362; W. J. **1863.** 339; Sauerwein, Ch. C. **1862.** 577; J. **1862.** 666; Wagner, W. J. **1863.** 343; Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **52.** 69). — 2. Bei der Ueberführung von $NaNO_3$ in KNO_3 durch K_2CO_3 bleibt Soda als Nebenprodukt. — 3. (Früher angewandte Methode.) Na_2SO_4, Fe_2O_3 und Kohle schmelzen beim Erhitzen unter Entwickelung von CO und CO_2 zu einem Doppelsulfuret ($Na_6Fe_4S_3$) zusammen, das mit CO_2 in Na_2CO_3 und einen unlösl. Rückstand von $Na_2Fe_4S_3$ zerfällt. Letzterer geht beim Rösten wieder in Na_2SO_4 und Fe_2O_3 über (E. Kopp, A. ch. [3] **48.** 81; J. **1856.** 793). Nach Stromeyer (A. **107.** 333; J. **1858.** 647) entsteht Na_2CO_3 bereits in der Schmelze. — 4. Na_2S gibt mit feuchter CO_2 Soda nach der Geichung: $Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$ (Weldon, B. **10.** 1976; Ch. C. **1878.** 110; Condy, B. **11.** 523; Ch. C. **1878.** 368; Gossage und Williamson, Soc. Chem. Ind. **12.** 1030; Ch. C. **1894.** [1] 615). Zur Fabrikation von Soda im Grossen ist dieses Verfahren auch wohl jetzt noch nicht geeignet. Siehe auch die Vorschläge von Siermann (B. **12.** 140a; Ch. C. **1879.** 480): Na_2S mit Thonerde, und Behncke (Ch. C. **1880.** 47): Bauxit mit Na_2SO_4, Kohle und Fe_2O_3 zu glühen und die entstandenen Aluminate auszulaugen; Buckau (B. **25.** 181c): Umsetzung von Na_2SO_4 mit BaS und Einleiten von CO_2 in die Lsg. von Na_2S. Wallace und Claus (B. **11.** 1386; Ch. C. **1878.** 832) lassen Na_2S-Lsg. mit Gaswasser (enthaltend Ammoniumkarbonat) zusammenwirken. Nach ganz analogen Verfahren kann Pottasche dargestellt werden. Ueber ältere, zur Fabrikation empfohlene Methoden siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 143).

Neuere Vorschläge: Von Bohlig (Ch. C. **1877**. 494): Magnesiumoxalat wird mit NaCl umgesetzt, das entstandene Natriumoxalat durch $MgCO_3$ in $NaHCO_3$ übergeführt. Magnesiumoxalat wird wieder gewonnen. (Auch zur Fabrikation von Pottasche geeignet). Lieber (B. **12**. 1137; Ch. C. **1879**. 768), Vorster und Grüneberg (Ch. C. **1883**. 556): Aus NaCl und Al_2O_3 wird bei Einwirkung von überhitztem Wasserdampf Natriumaluminat gebildet, dieses durch $Ca(OH)_2$ zerlegt. Ferner: Condy (B. **11**. 523), Knab (B. **11**. 1468, Umsetzung von NaCl und PbO), Solvay (B. **11**. 212; **14**. 2713), Vogt und Figge (B. **18**. 393c), Weldon (B. **15**. 400, Umsetzung von NaCl mit K_2CO_3 unter Einleiten von CO_2); Leith (Ch. C. **1891**. 2. 367); Laur (Patentbl. **11**. 719; Ch. C. 1891. 1. 176); Claus (Ch. C. **1887**. 1059). Modifikationen des Ammoniaksodaprozesses: Staub (Patentbl. **9**. 855; Ch. C. 1889. 1. 360; B. **21**. 908c); Parnell (Journ. of the soc. of chem. Ind. **8**. 11; Ch. C. 1889. 1. 402), Parnell und Simpson (Ch. C. **1887**. 499; B. **21**. 762c), Oettel (Ch. Z. **18**. 69; Ch. C. **1894**. [1] 404).

Auch die Darstellung mittelst Elektrolyse von NaCl (Bildung von NaOH, in das CO_2 geleitet wird) ist mehrfach vorgeschlagen worden, so von Spilker und Löwe (Patentbl. **12**. 186; Ch. C. 1891. 1. 815; D. **288**. 186); Marx (B. **25**. 182c).

Ueber die thermochemischen Verhältnisse bei der Bildung der Soda siehe Lunge (Z. angew. Chem. **4**. 95; Ch. C. **1888**. 617).

Die gewöhnlichen Verunreinigungen der Soda sind: NaCl, Na_2SO_4, $CaCO_3$ (Natrium-, Eisensulfuret, Natriumsilikat und -Phosphat etc.) (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 145), namentlich in der Leblanc-Soda vorkommend. Durch wiederholtes Umkryst. wird sie von diesen Beimengungen fast völlig befreit. Zur Entfernung des Fe muss man in einer Silberschale glühen, den Rückstand mit wenig H_2O übergiessen, eindampfen und das Verfahren wiederholen: SiO_2 aber kann auf diese Weise nicht vollständig unlösl. abgeschieden werden (Stas). Zur Entfernung des Nitrats und Nitrits behandelt Ilosvay (Bl. [3] **2**. 357; Ch. C. 1889. **2**. 843) die Lsg. mit Zn.

Eigenschaften. Entwässertes Na_2CO_3 ist weiss, undurchsichtig, schmilzt nach V. Meyer und Riddle (B. **26**. 2443; Ch. C. **1893**. [2] 1079) bei 1098° (unter Verlust von CO_2, siehe unten) (Jacquelain, A. ch. [3] **32**. 205). Geschmack und Reaktion alkalisch, weniger ätzend als K_2CO_3.

	Favre u. Valson (C. r. **77**. 559)	Karsten	Filhol (J. **1847/48**. 41)	Quincke (P. A. **138**. 141; J. **1869**. 35)	
SG.	2,407 bei 20°	2,6459	2,509	2,509 bei 0°	2,041 beim S.

In H_2O unter Erwärmen lösl. Löslichkeit bei:

0	5	10	15	20	25	30	32	32,5	38	104°	
6,97	—	12,06	16,20	21,71	28.50	37,24	—	—	51,67	45,47	(Löwel)
7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	28,0	38,1	46,4	59			(Mulder, Scheik. Verh. **1864**. 129).

Siehe auch Payen (A. ch. [3] **43**. 233, 488). Oberhalb 32,5° sinkt die Löslichkeit, zwischen 34 und 79° lösen 100 Thle. H_2O stets 46,2 Thle. und bei

80	85	90	95	100	105°	
46,1	45,9	45,7	45,6	45.4	45,1	Thle. Na_2CO_3

(Mulder l. c.; Poggiale, A. ch. [3] 8. 468).

Aus der Lsg. kryst. Na_2CO_3 mit verschiedenem H_2O-Gehalt je nach der T., bei der die Lsg. eingedampft wurde, und je nachdem die Lsg. bei freiem oder beschränktem Luftzutritt erkaltete.

$Na_2CO_3 + 4H_2O$ kommt in der Natur als Thermonatrit vor (Dana, Syst of. Min. 5. Aufl. 705). Entsteht als Niederschlag beim Eindampfen der Lsg. und kryst. bei 25 bis 37° (75 bis 85° Schindler, Marignac) aus der ges. Lsg. in vierseitigen Tafeln (Haidinger; Löwel, A. ch. [3] **33**. 388). Verwitterungsprodukt der anderen Hydrate bei 37,5° (Schindler); kryst. auch, wenn man $Na_2CO_3 + 10H_2O$ im Krystallwasser geschmolzen erhält. Rhombisch, Habitus tafelförmig oder prismatisch (Marignac, A. Min. [5] **12**. 53; J. **1857**. 137; Haidinger, P. A. 5. 369). Verliert sein H_2O zwischen 87 und 100° und zerfällt zu Pulver. Hygroskopisch, bei 104° in H_2O weniger lösl. als bei 38° (Löwel, A. ch. [3] **44**. 327; J. **1855**. 336).

Geschmolzenes $Na_2CO_3 + 10H_2O$ scheidet beim Erhitzen **$Na_2CO_3 + 2H_2O$** ab, das in trockener Luft sehr leicht 1 Mol. H_2O verliert (J. Thomsen, B. **11**. 2042).

$2Na_2CO_3 + 5H_2O$ bildet sich nach Morel (Ch. C. 1890, **1**. 575) bei langsamem Verdunsten einer konz. Lsg. des wasserfreien Na_2CO_3 bei 18 bis 25° als rhombische Kryst.

$Na_2CO_3 + 3H_2O$ kommt in Südamerika vor (als Effloreszenz an Flussufern) Schickendantz (A. **155**. 359).

$Na_2CO_3 + 5H_2O$. Verwitterungsprodukt von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (bei 12,5°) (Schindler), kryst. ferner aus der beim Schmelzen des genannten Hydrats erhaltenen Flüss. oberhalb 33° (Berzelius); einmal auch aus Sodalauge erhalten (Persoz, P. A. **32**. 303; J. pr. **3**. 49).

$Na_2CO_3 + 6H_2O$. Nach Mitscherlich scheidet sich dieses Hydrat in der Luft ausgesetzten Lsgn. von Na_2S ab, auch aus dem Gemisch der Lsgn. von K_2CO_3 und NaCl.

$Na_2CO_3 + 7H_2O$ kryst. aus der Lsg. von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ anscheinend nur bei beschränktem Luftzutritt, namentlich auch bei Gegenwart von $NaNO_3$ oder NaCl (Marignac, A. Min. [5] **12**. 55; J. **1857**. 137). Auch aus der Schmelze von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ erhält man es bei langsamem Abkühlen (Rammelsberg, Neueste Forschungen **1857**. 75; Thomsen, Am. Phil. **26**. 448). Es kryst. nach Löwel (A. ch. [3] **33**. 353; J. **1851**. 331) in zwei Modifikationen:

a) Aus der kochend ges. Lsg. von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ scheiden sich nach dem Zufügen von Alk. vom SG. 0,835 bei beschränktem Luftzutritt allmählich klare, durchsichtige Rhomboëder des Hydrats ab (nach Löwel ohne bemerkbare Wärmeentwickelung), die bald trübe werden und dann die Löslichkeit der Modifikation b besitzen, auch gesteht zuweilen die Mutterlauge mit den Kryst. zu $Na_2CO_3 + 10H_2O$.

b) Kryst. aus der gleichen Lsg. wie die vorige Modifikation, zugleich mit diesem zwischen 0 und 23°; man erhält es auch aus der ges. Lsg. von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ an freier Luft oder unter Bedeckung bei ca. 24° (Löwel). Rektanguläre Tafeln, nach Rammelsberg (Neueste Forschungen 75) und Marignac (A. Min. [5] **12**. 55) rhombisch. Isomorph mit $Na_2SO_3 + 7H_2O$, gibt mit diesem Salz Mischlingskrystalle, welche theils rhombisch, theils monoklin kryst. (Traube, Z. Kryst. **22**. 143; Ch. C. **1893**. [2] 994). Wird an der Luft bald trübe. Auch Marignac's Kryst. aus einer $NaNO_3$- oder NaCl-haltigen Lsg. gehören

hierher. SG. 1,51; an trockener Luft verwitternd. Bei 30° oder neben Vitriolöl bleibt $Na_2CO_3 + H_2O$. Diese Modifikation kryst. unter Wärmeentwickelung (die T. einer 20,5° warmen Lsg. steigt auf 22,5° (Löwel, A. ch. [3] **33**. 353; J. **1851**. 333).

$Na_2CO_3 + 10H_2O$. Das gewöhnliche Hydrat, das an freier Luft kryst. (unter bedeutender Wärmeentwickelung); die fabrikmässig dargestellte **Krystallsoda.** Wasserhelle, durchsichtige Kryst. des monoklinen Systems von flach-säulenförmigem Habitus (Brooke, Am. Phil. **22**. 287; Haidinger, P. A. 5. 369; Sénarmont, A. ch. [3] **41**. 336; J. **1854**. 156; Rammelsberg, Neueste Forschungen 75; J. **1857**. 136). Isomorph mit $Na_2SO_3 + 10H_2O$ (Traube l. c.). SG. 1,423 (Haidinger); 1,4402 bei 16° (Stolba); 1,45 (Joule und Playfair); 1,456 bei 19° (Favre und Valson); 1,463 (Buignet); 1,475 (Schiff). S. 32,5° (Mulder); 34° (Löwel); 34,5° (Debray); scheidet beim Schmelzen $Na_2CO_3 + H_2O$ aus; die Flüss. enthält mehr als $10H_2O$ (Schindler). Die Tension des Wasserdampfes bleibt während des Schmelzens unverändert (Debray, C. r. **66**. 194). Verwittert bei 12,5° zu $Na_2CO_3 + 5H_2O$, bei 38° zu $Na_2CO_3 + H_2O$ (Schindler). Siehe auch Watson, Phil. Mag. J. **12**. 130. Im Vakuum, neben Vitriolöl, Kalk und $CaCl_2$ verliert das Hydrat $9H_2O$. Löslichkeit bei:

0	10	15	20	25	30	38	104°
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63

Maximum der Löslichkeit wahrscheinlich beim S. dieses Hydrats (34° Löwel). Sied. der ges. Lsg. 104,5° (Griffith), 105° (Mulder), 106° (Kremers), 104,6° (enthaltend 48,5 Thle. Na_2CO_3 auf 100 Thle. H_2O, Legrand, A. ch. **53**. 423; P. A. **37**. 379). SG. der Lsgn. bei 15°:

Prozentgehalt	1	2	3	4	5	6	7
SG.	1,004	1,008	1,012	1,016	1,020	1,023	1,027
Prozentgehalt	8	9	10	11	12	13	14
SG.	1,031	1,035	1,039	1,043	1,047	1,050	1,054

Prozentgehalt	15	16	17	18	19	20	21	22
SG.	1,058	1,062	1,066	1,070	1,074	1,078	1,082	1,086
Prozentgehalt	23	24	25	26	27	28	29	30
SG.	1,090	1,094	1,099	1,103	1,106	1,110	1,114	1,119
Prozentgehalt	31	32	33	34	35	36	37	38
SG.	1,123	1,126	1,130	1,135	1,139	1,143	1,147	1,150

(Gerlach, Fr. 8. 279). Siehe auch Tünnermann (N. Tr. **18**. 2, [23), Gmelin-Kraut (5. Aufl. II. 152), Schiff (A. **108**. 326; J. **1858**. 37).

Ueber Ausdehnung der Lsgn. siehe Gerlach (J. **1859**. 48); Beziehungen zwischen Dichte, Konzentration und Ausdehnung siehe Bremer (Recueil. d. trav. chim. d. Pays-Bas **7**. 268; Ch. C. 1889. **1**. 246). NH_3 fällt die Lsg. (Margueritte, C. r. **43**. 50; J. **1856**. 113). Ueber das Verhalten gemischter Lsgn., enthaltend Na_2CO_3 und NaOH, siehe Kolb (A. ch. [4] **10**. 120), Na_2CO_3 und NaCl (ebenda 123).

$Na_2CO_3 + 15H_2O$ kryst. aus der ges. Lsg. bei —20° und verwandelt sich im Vakuum in $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (Jacquelain).

Hammer (A. W. **85**. [2] 1004) konnte aus der im luftverd. Raum verdunsteten Lsg. zwischen 15 und 95° $Na_2CO_3 + H_2O$ und $Na_2CO_3 + 10H_2O$ sicher erhalten, oberhalb 34° entsteht nur $Na_2CO_3 + H_2O$, unterhalb derselben das andere Hydrat.

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g Na_2CO_3 in 100 g H_2O 0,38°, Mol.-Gefrierpunktserniedrigung 40,3 (Raoult, C. r. 98. 510). Der Gefrierpunkt sinkt nicht proportional der gelösten Menge Salz (ist C die T. unter 0°, M die Konzentration, so beträgt $\frac{C}{M}$ für M = 1 bis 3 0,4°, für M = 8 0,35°, also wird $\frac{C}{M}$ mit zunehmender Konzentration der Lsg. kleiner) (de Coppet, A. ch. [4] 23. 366; 24. 545; Despretz, P. A. 41. 492; Berzelius, J. 18. 43; Rüdorff, P. A. 122. 342; 145. 601).

Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,377$, Mol.-Refraktion (μ.M) = 40,0 (Doumer, C. r. 110. 41). Spez. Wärme von Lsgn. enthaltend 2 Aeq. Na_2CO_3 auf

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,9037	0,9409	0,9675	zwischen 21 und 26°
Mol.-Wärme	909	1793	3585	
Spez.Wärme	0,9072	0,9435	0,9695	zwischen 21 und 52°
Mol.-Wärme	913	1798	3593	

(Marignac, A. ph. nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. 1876. 291).

Wärmetönung bei der Bildung des H_2O-freien Salzes aus den Elementen = +272640 cal., aus Na_2, O_2, CO = +243640 cal., aus Na_2O, CO_2 = +75920 cal., des Hydrates $Na_2CO + H_2O$ aus 2NaOH, CO_2 = +43690 cal., des Hydrates $Na_2CO + 10H_2O$ aus $Na_2, O, CO, 10H_2O$ = +265440 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. III. 233).

Neutralisationswärme von NaOH (gel.) und CO_2 (gel.) in verschiedenen Verhältnissen:

2NaOH (gel.) +	½ CO_2	(gel.)	= +10300 cal.
„	1	„	= +20180 „
„	2	„	= +22030 „
NaOH (gel.) +	C_2O	„	= +11020 „
2 „		„	= +20180 „
4 „		„	= +20590 „

Lösungswärme von Na_2CO = +5640 cal., von $Na_2CO_3 + H_2O$ = +2250 cal., $Na_2CO_3 + 2H_2O$ = +20 cal., $Na_2CO_3 + 10H_2O$ = —16160 cal. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung ausgedrückt: S = +2810 + 22 (t—15) cal. (Berthelot und Ilosvay, A. ch. [5] 29. 306). Die Verdünnungswärme ist negativ und erreicht Werthe bis —1600 cal. (J. Thomsen l. c. III. 106). Das erste Mol. H_2O wird von Na_2CO_3 unter Entwickelung von 3380 cal. aufgenommen; das zweite macht 2230 cal., das dritte und vierte machen je 2110 cal. frei (J. Thomsen, B. 11. 2042). Bei der Elektrolyse von Na_2CO_3 werden 50630 cal. gebunden (Favre und Roche, B. 7. 950).

Verliert schon in mässiger Glühhitze etwas CO_2 (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 205), bei 400° sind 0,03 bis 0,05% CO_2 entwichen, beim Schmelzen beträgt der Gewichtsverlust 0,71 bis 0,86% (Kissling, Z. angew. Chem. 1890. 262; Ch. C. 1890. 1. 989); bei Gelbglut 1,34 bis 1,35% (Scheerer, A. 116. 134; J. 1860. 116; Hefelmann, Z. angew. Chem. 1889. 374; Ch. C. 1889, 2. 284). Beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre steigt der Verlust an CO_2 nicht über 1,75%, in

CO_2-freier Luft steigt der Verlust proportional der Zeit des Glühens (Mallard, A. ch. [4] 28. 86). Wasserdampf treibt aus schmelzendem Na_2CO_3 CO_2 aus unter Bildung von NaOH (Jacquelain; Gay-Lussac und Thénard). Die Zerlegung durch Kohle siehe bei Darstellung des Metalls, auch Stromeyer (A. 107. 366). S wirkt bei 275° ein, wobei Na_2S und $Na_2S_2O_3$ entstehen (Fordos und Gélis, A. ch. [3] 18. 86); beim Schmelzen bilden sich Natriumtrithionat und Na_2SO_4. Ueber andere Reaktionen (mit P, Fe_2O_3, FeS etc.) siehe Gmelin-Kraut II. 1. 146. Geschmolzenes Na_2CO_3 wird durch den galvanischen Strom zersetzt, an der Anode entwickelt sich CO_2, in der Lsg. befindet sich NaOH und etwas Kohle wird abgeschieden (Burkhard, Jen. Zeitschr. 5. 393; J. 1870. 157), nach Favre und Roche (B. 7. 950) wird Na_2CO_3 zuerst in $CNaO_3$ (am positiven Pol) und Na (am negativen Pol) zerlegt. $2CNaO_3$ zerfallen wahrscheinlich in $2CO_2 + Na_2O + O$; $2CO_2$ und Na_2O vereinigen sich mit H_2O zu $NaHCO_3$, das seinerseits durch den Strom in Na, CO_2, H_2O und O zerfällt.

Natriumsulfatkarbonat $4Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + {}^1/_2 NaCl$ findet sich in Nordamerika als Hanksit (Hidden, Am. Journ. of sc. [3] 30. 133; Ch. C. 1885. 907).

Kaliumnatriumkarbonat $KNaCO_3 + 6H_2O$. Aus der beide Salze enthaltenden Lsg. scheiden sich beim Eindampfen grosse, luftbeständige Kryst. dieses Doppelsalzes ab (im Vakuum entsteht nur $Na_2CO_3 + H_2O$, Marignac). Auch aus natronhaltigen Pottasche-Lsgn. (namentlich aus Rübenmelassen) kryst. es zuweilen (Marguerritte, J. Ph. [3] 7. 344; A. 56. 220; v. Fehling, A. 130. 247; J. 1864. 582; Stolba, J. pr. 94. 406; 99. 46; J. 1865. 166; 1866. 156). Monoklin (Marignac, A. Min. [5] 12. 57; Zepharovich, A. W. 52 [1] 237); der Habitus ist je nach dem Mengenverhältniss von K und Na verschieden. SG. bei 14° 1,61 bis 1,63 (Stolba). An trockener Luft verwitternd; bei 100° verliert es fast alles H_2O. Aus der Lsg. kryst. ein Na-reicheres Salz. Bei 12,5° in 0,75, bei 15° in 0,54 Thln. H_2O lösl., SG. der ges. Lsg. bei 15° 1,366 (Stolba l. c.). Optische Refraktion der verd. Lsg: $\mu = 0,324$, Mol.-Refraktion $\mu . M = 39,6$ (Doumer, C. r. 110. 140).

Eine Krystallisation, in der die Mischungsverhältnisse von K_2CO_3 und Na_2CO_3 der Formel entsprechen: $K_2CO_3, 2Na_2CO_3 + 18H_2O$, erhielt Margueritte; aus einer Lsg., die ausser Na_2CO_3 und K_2CO_3 noch KJ, Na_2HPO_4, sowie NaCl enthält, kryst. bei 12 bis 15° durchscheinende monokline Prismen von $Na_3K(CO_3)_2 + 12H_2O$ (sehr annähernd), die bei 40° schmelzen; beim Umkryst. bildet sich das vorher genannte Doppelsalz von Margueritte: $K_2CO_3, 2Na_2CO_3 + 18H_2O$. $Na_3K(CO_3)_2 + 12H_2O$ wird auch als isomorphe Mischung angesehen (Hugounenq und Morel, C. r. 106. 1158; B. 21. 344c). Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von K_2CO_3 mit Na_2CO_3 1770 cal. und 1980 cal., von $2K_2CO_3$ und Na_2CO_3 zuerst 2410 cal., später noch 1200 cal. (Berthelot und Ilosvay, C. r. 94. 1551; Ch. C. 1882. 511).

Natriumsesquikarbonat, Zweidrittelgesättigtes oder anderthalbfachsaures Salz $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$. In der Natur als Trona und Urao vorkommend (siehe bei Na_2CO_3). Bildung und Dar-

stellung. Die wässerige Lsg. von $NaHCO_3$ wird eingedampft und abgekühlt oder im Vakuum neben Vitriolöl verdunstet (H. Rose, Döbereiner, Gilb. **72.** 215). Aus $NaHCO_3$ beim schnellen Eindampfen der Lsg., beim Erhitzen des kryst. Salzes nicht über 200°, beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. Na_2CO_3 mit 2 Mol. $NaHCO_3$ (die erhaltene Masse wird an feuchter Luft allmählich völlig krystallisch, Hermann, J. pr. **26.** 312, siehe auch Winkler, Repert. **48.** 215). Nach Watts und Richards (B. **21.** 553c; Ch. C. **1888.** 57) lässt man eine Lsg., die auf 1 Thl. Na_2CO_3 4 Thle. CO_2 enthält, bei 35° kryst. Wird einer Lsg. von $NaHCO_3$ durch Erwärmen oder Zusatz von NaOH CO_2 entzogen, so kryst. ebenfalls bei 35° dieses Salz. Schöne Kryst. bilden sich in der Lsg. calcinirter Ammoniaksoda, welche immer noch etwas saures Salz enthält (Cl. Winkler, Z. angew. Chem. **1893.** 445; Reinitzer, Z. angew. Chem. **1893.** [2] 573; Ch. C. **1893.** [2] 953). Mondésir erhielt Kryst. von $3Na_2O,4CO_2 + 5H_2O$ aus einer siedend ges. Lsg. von NaCl, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 (C. r. **104.** 1505; B. **20.** 455c).

Monokline Säulen vom SG. 2,112 (Haidinger, P. A. 5. 367). Das künstliche wie das natürliche Salz sind luftbeständig (Rivero, A. ch. **29.** 110). Löslichkeit nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 468) bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
12,63	15,50	18,30	21,15	23,95	26,78	29,68	32,55	35,8	38,63	41,59

Bei höherer T. verliert die Lsg. wahrscheinlich CO_2. Die Lsg., im Vakuum neben H_2SO_4 verdunstet, hinterlässt ein Gemenge von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ (H. Rose, P. A. **34.** 160). Die Zusammensetzung weicht bei vielen natürlichen und künstlich dargestellten Kryst. von der eben angegebenen ziemlich bedeutend ab, so dass auch andere Zusammensetzungsformeln: z. B. $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$ (Laurent, A. ch. [3] **36.** 348; J. **1852.** 360), $Na_4H_2(CO_3)_3 + 4H_2O$ (Popp, A. **155.** 348; J. **1870.** 302) aufgestellt werden konnten; siehe Gmelin-Kraut II. 1. 153.

Natriumbikarbonat.

Halbgesättigtes oder zweifachsaures Salz.

$NaHCO_3$; MG. 83,84; 100 Thle. enthalten 27,42 Na, 1,19 H, 14,28 C, 57,11 O.

Vorkommen. In vielen Mineralwässern gelöst.

Bildung und Darstellung. Na_2CO_3-Lsg. absorbirt CO_2 unter Bildung von $NaHCO_3$. Ueber die Absorptionsfähigkeit von Na_2CO_3 für CO_2 und Regelmässigkeiten bei der Absorption siehe L. Meyer, Suppl. **2.** 170; Gmelin-Kraut II. 1. 156. Aus der Lsg. von Na_2CO_3 fällt beim Einleiten von CO_2 das Bikarbonat krystallinisch aus. Da CO_2 unter gewöhnlichen Verhältnissen nur langsam von der Lsg. aufgenommen wird, so lässt man entweder CO_2 unter Druck eintreten oder setzt verwittertes $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (Kreuzburg, Kastn. **16.** 223; **17.** 253), ein Gemenge von 1 Thl. $Na_2CO_3 + 10H_2O$ und 3 Thln. entwässerter Soda (Berzelius, P. A. **16.** 434), von gleichen

Theilen beider (Mohr, A. 19. 15; 29. 268) einem CO_2-Strom aus. Entwässerte Soda, mit 1 Aeq. H_2O vermischt, absorbirt sehr schnell CO_2, wenn sie bereits eine geringe Menge Bikarbonat enthält (Mondésir, C. r. 104. 1102; Ch. C. 1887. 562; B. 20. 312c). Wirken Säuren (H_2SO_4, Essigsäure etc.) auf Na_2CO_3-Lsg. ein, so entsteht als Zwischenprodukt $NaHCO_3$, das nach rechtzeitiger Unterbrechung der Zersetzung auskryst. Ueber Darstellungsweisen auf Grund dieser Reaktion siehe Planiava, Kastn. Arch. 9. 332; Schindler, Mag. Pharm. 33. 26; Gmelin-Kraut II. 1. 154. Ammoniumkarbonat (das käufliche) gibt an festes $Na_2CO_3 + 10H_2O$ CO_2 ab, wenn beide Verbindungen zusammengerieben und dann mässig (auf dem Wasserbade) erh. werden; zugleich entweicht NH_3 (Schäffer, N. Br. Arch. 2. 137; Gmelin-Kraut II. l. c.). Auch aus der Lsg. von Na_2CO_3 kryst. nach Zusatz von Ammoniumkarbonat Natriumbikarbonat aus (Hoff, Repert. 25. 396; Winkler, Mag. Pharm. 19. 15).

Für die technische Darstellung sind in neuerer Zeit folgende Vorschläge gemacht worden: 1. Statt in fertig gebildete Rohsoda CO_2 einzuleiten, kann man Rohsodalauge als Ausgangsmaterial verwenden. H_2S treibt aus Na_2CO_3 CO_2 aus und $NaHCO_3$ wird als Zwischenprodukt gebildet. H_2S bewirkt zugleich die theilweise Reinigung der Lauge, denn es werden dadurch noch vor $NaHCO_3$ Natriumaluminat und -silikat ausgeschieden (Fe bleibt dagegen in Lsg.). Nebenprodukt bei dieser Darstellungsweise ist NaSH (Sauerschnig, Ch. Z. 14. 1569; Ch. C. 1890. [2] 988). — 2. In eine alkalische Lsg. von $NaNO_3$ wird nach Zusatz einer äquivalenten Menge NH_3 unter Druck CO_2 eingeleitet; es fällt $NaHCO_3$ aus, während NH_4NO_3 in Lsg. bleibt (Chance, Ch. C. 1887. 374). Das beim Ammoniaksodaprozess gewonnene $NaHCO_3$ ist nach einmaligem Umkrystallisiren (unter Anwendung von Druck und bei niederer T., um Zersetzung zu verhüten) genügend rein (Mond und Jarmay, B. 18. 394c).

Ueber die Methoden der Prüfung von $NaHCO_3$ siehe Biltz (A. Ph. [2] 140. 183); Hagen (Ph. C. 11. 42; Fr. 9. 531); Gmelin-Kraut (II. 1. 154).

Eigenschaften. Kryst. in monoklinen Tafeln (Schabus, J. 1854. 322). Geschmack alkalisch; Curcuma wird durch $NaHCO_3$ nicht verändert; geröthetes Lackmus und Fernambuk gebläut, Veilchensaft grün gefärbt (H. Rose). SG. 2,163 (Buignet), 2,2288 bei 16° (Stolba). Löslichkeit bei:

0	10	20	30	40	50	60	70°
7,92	8,88	9,84	10,80	11,76	12,72	13,68	14,64

(Poggiale, A. ch. [3] 8. 468).

bei 0	5,6	8,2	14,8	20,5	24,8	30,2	34,7	40,6	44,8	51,4	57,2	60,0°
6,88	7,54	7,89	8,83	9,68	10,33	11,15	11,85	12,84	13,57	14,79	15,90	16,44

(Dibbits, J. pr. 118. 417).

SG. der bei 16° ges. Lsg. 1,0690 (Stolba, J. pr. 97. 503), bei 11,25° (enthaltend 8,27 Thle. $NaHCO_3$ auf 100 Thle. H_2O) 1,0613 (Anthon, D. 161. 216; Ch. C. 1861. 629). In der ges. Lsg. von NaCl und Na_2SO_4 (oder dem Gemisch beider) kaum lösl. (Balmain, B. 5. 121). Ueber Löslichkeit von $NaHCO_3$ im Gemenge mit $KHCO_3$ siehe Anthon l. c.

Die Krystalle verlieren an feuchter Luft CO_2, in trockenem Zustande erst bei 30°, bei 100 bis 110° ist die Zersetzung vollständig. Die Lsg. zersetzt sich um so schneller, je höher die T.; im luftverdünnten Raum entweichen bei 26° vier Fünftel der CO_2. Bei anhaltendem Kochen der Lsg. bleibt nur Na_2CO_3 (H. Rose, P. A. **34**. 158; Gautier, C. r. **83**. 275; B. **9**. 1434). Ein Zusatz von Zucker, Gummi und ähnlichem verhindert die Zersetzung selbst bei höherer T. (Urbain, B. **9**. 1450; vergl. $KHCO_3$). Spannung der CO_2 in der Lsg. bei der Sättigungs-T. 15° 120 mm, bei 30° 212 mm, bei 40° 356 mm (Dibbits l. c.).

Bei der Zerlegung von $NaHCO_3$ durch Elektrolyse (in Na, CO_2, H_2O und O) werden 53835 cal. gebunden (Favre und Roche, B. **7**. 950).

Natriumsulfokarbonat Na_2CS_3. Bildungsweisen und Darstellung wie bei K_2CS_3 (siehe auch Husemann, A. **123**. 67; Vincent, A. ch. [5] **22**. 550). Nach Taylor (Ch. N. **45**. 125; Ch. C. **1882**. 614; B. **15**. 1186) verbindet sich Na-Amalgam unter H_2O mit CS_2, wobei sich letzteres gelb färbt und CO_2 und H entweichen (Gegenwart von Pt beschleunigt die Reaktion). In den Eigenschaften und chemischen Reaktionen stimmt es mit K_2CS_3 überein (Berzelius).

Natriumkohlensesquisulfid $Na_2C_2S_5$. Ueber die Bildung siehe Gmelin-Kraut I. **2**. 218. Auch aus der Barytverbindung durch Umsetzung mit Na_2CO_3 erhalten. Braunrothe, hygroskopische Masse, die sich an der Luft allmählich zersetzt (Löw, Z. [2] **2**. 174; J. **1866**. 119). Na_2S_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit CS_2 zu einer in H_2O und Alk. sehr lösl. Verbindung, die an CS_2 keinen S abgibt. Auch Na_2CS_3 nimmt 1 At. S auf. Das Vereinigungsprodukt wird in beiden Fällen die Zusammensetzung Na_2CS_4 besitzen. Aus Na_2S_3 und den höheren Sulfiden entsteht die gleiche Verbindung unter S-Abscheidung (Gélis, B. **8**. 1351).

Natriumcyanid, Cyannatrium NaCN. Bildungs- und Darstellungsweisen stimmen im allgemeinen überein mit den für KCN angegebenen; empfehlenswert ist, HCN in eine wässerige oder alkoholische Lsg. von NaOH einzuleiten. Auf diesem Wege wird das Salz wasserfrei erhalten; es stellt dann ein weisses, krystallisches Pulver dar. Beim Kochen mit 75%igem Alk. scheidet sich ein Hydrat $NaCN + 2H_2O$ in Tafeln ab, das im Vakuum über H_2SO_4 alles H_2O verliert. Beim Verdunsten dieser oder einer noch Alk.-reicheren Lsg. über Kalk kryst. ein Hydrat $NaCN + H_2O$ in gelblichen Kryst. (Joannis, A. ch. [5] **26**. 484). Bildungswärme (aus Na und CN) + Lösungswärme = +60100 cal. (Berthelot, C. r. **91**. 79; Ch. C. **1880**. 582), Bildungswärme aus Na + CN (Gas) +60400 cal., aus Na + C + N = +23100 cal. (Joannis l. c.) Neutralisationswärme von HCN (gelöst) und NaOH (gelöst) +2900 cal. (Berthelot l. c.). Lösungswärme von NaCN bei 9° —500 cal., von $NaCN + 2H_2O$ —4410 cal., von $NaCN + H_2O$ —1010 cal. Wärmetönung bei der Vereinigung von NaCN (fest) mit $2H_2O$ (flüss.) +3910 cal., mit H_2O (flüss.) +510 cal. (Joannis l. c.).

Natriumthiocyanat, Rhodannatrium NaSCN ist in der Rohsodalauge enthalten (Nietzky, A. Ph. [3] **9**. 41). Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem

$Na_2S_2O_3$. Neutralisationswärme von HSCN (gelöst) + NaOH (gelöst) = +14120 cal.; Bildungswärme Na + CN (Gas) + S = NaCNS (gelöst) = +77100 cal. (Joannis, A. ch. [5] 26. 540).

Natrium und Silicium.

Eine Verbindung von Si mit Na ist noch nicht bekannt.

Natriumsilikate. SiO_2 treibt in Glühhitze aus Na_2CO_3 (wie aus K_2CO_3) CO_2 aus, auch zersetzt es Na_2SO_4 beim Schmelzen (Ordway, Am. [2] 32. 157). NaOH vereinigt sich mit Kieselsäurehydrat beim Schmelzen und als Natronlauge in der Siedehitze. Die Menge der aus Na_2CO_3 entwickelten CO_2 ist wie bei K_2CO_3 abhängig von der Schmelz-T., der Zeitdauer und der Menge des angewandten Na_2CO_3. Nach Scheerer (A. 116. 129; J. 1860. 142) werden frei beim Erhitzen von

2/3	1	2	4	6	Mol. Na_2CO_3 mit 1 Mol. SiO_2 bei Rothglut
alle	0,987	1,10	1,35	1,50	Mol. CO_2

2/3	1	2	4	6	10	33,3	Mol. Na_2CO_3 mit 1 Mol. SiO_2 bei Gelbglut
alle	alle	1,38	1,68	1,78	1,86	1,97	Mol. CO_2

(unter Berücksichtigung der CO_2, welche Na_2CO_3 beim Erhitzen für sich verliert).

Na_2CO_3 zeigt beim Schmelzen ein anderes chemisches Verhalten als K_2CO_3. Das natronreichste Silikat, welches auf diesem Wege erhalten werden kann, ist $2Na_2O,SiO_2$, während unter den genau gleichen Bedingungen (Anwendung derselben Mengenverhältnisse bei gleicher T.) aus K_2CO_3 das K-ärmere Silikat $4K_2O,3SiO_2$ gebildet wird. Das genannte Natriumsilikat entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. SiO_2 mit 1 Mol. Na_2CO_3 bei höherer T., mit überschüssigem Na_2CO_3 bei niedrigerer T. (sobald das Gemenge zusammensintert). SiO_2-reichere Natriumsilikate, die mit wachsendem SiO_2-Gehalt immer strengflüssiger werden, erhält man, wenn SiO_2 im Ueberschuss vorhanden ist.

Mallard zeigte (A. ch. [4] 28. 86; J. 1872. 230), dass die Menge der beim Schmelzen von Na_2CO_3 mit SiO_2 entweichenden CO_2 auch von der absoluten Menge der angewandten Substanz abhängig ist.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte sind glasig, meist in H_2O lösl. Es gehört hierher das sogen. Natronwasserglas, mit etwa 24 Thln. H_2O auf 76 Thle. SiO_2, das z. B. aus 100 Thln. Na_2CO_3, 157,5 Sand (zuweilen auch mit 2 Thln. Natriumarseniat zur Beseitigung des S aus der Schmelze) oder Gemengen, die nach anderen Verhältnissen zusammengesetzt sind, dargestellt wird. Fuchs, Buchner (D. 143. 45) u. A. mengen auch Kohle bei (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 786). Die wässerige Lsg. der Schmelze wird zuerst durch eine geringe Menge Alk. von Verunreinigungen befreit und dann das Natriumsilikat durch 2 Vol. Alk. gefällt. Konz. NH_3-Flüss. scheidet aus der Lsg. des käuflichen Natronwasserglases ein Silikat, annähernd $Na_2O,4SiO_2$ ab (Heintz, A. P. [2] 146. 1; J. 1871. 276). Ein Hydrat dieses Silikats, $Na_2O,4SiO_2 + 12H_2O$ bleibt als glasiger

Rückstand, wenn man Natronlauge mit gefällter Kieselsäure kocht und das Filtr. zur Trockne verdampft (Walcker, N. Quart. Journ. of Sc. 3. 371). Die Lsgn. von Natrongläsern enthalten bisweilen einfachere Silikate. Der Niederschlag aus der Lsg. eines Glases von 3 Thln. SiO_2 (Quarz) und 2 Thln. Na_2CO_3, welcher durch Zusatz von Alk. entsteht, ist annähernd von der Zusammensetzung $Na_2O,3SiO_2$ (Forchhammer, P. A. 35. 343). Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, aber mit 3 Mol. H_2O, wird auf gleiche Weise aus der Lsg. geglühter amorpher Kieselsäure in kochender Natronlauge gefällt (Scheeren, J. pr. 91. 426; J. 1864. 210). Wird die wässerige Lsg. eines Glases, in dem auf 100 Thle. Na_2O 274,1 Thle. SiO_2 kommen, zur Trockne verdampft, so löst sich der Rückstand nicht mehr vollständig in H_2O, sondern lässt SiO_2 zurück, während in der Lsg. Na_2O und SiO_2 annähernd im Verhältniss $Na_2O,2SiO_2$ enthalten sind (Lielegg, D. 153. 49; J. 1859. 723). Aehnlich verhalten sich Natronwassergläser, in denen auf 1 Na_2O etwa 3 SiO_2 kommen (Scheurer-Kestner, J. 1863. 748). Kieselsäurereicheres Glas (z. B. mit 4 Na_2O auf 9 SiO_2) ist in H_2O noch lösl., bei bedeutenderem SiO_2-Gehalt aber fällt Kieselsäure aus der Lsg. beim Kochen aus (Ordway, Am. [2] 35. 193; J. 1863. 748). Die Lsg. eines solchen SiO_2-reichen Glases vereinigt sich nur mit so viel Natronlauge, dass in der Lsg. das Silikat $2Na_2O,5SiO_2$ besteht (Ebell, D. 228. 165; Selzcew, B. 15. 1191). Eine Lsg. von gefällter Kieselsäure in kochender Natronlauge gab beim Erkalten einen Niederschlag von $Na_2O,36SiO_2$ (Forchhammer, P. A. 35. 343).

Kryst. ist bisher nur das Natriummetasilikat Na_2SiO_3 in mehreren Hydraten erhalten worden: 1. Man erhitzt die Lsg. SiO_2-reicher Natronsilikate mit so viel Natronlauge, dass 1 Mol. Na_2O auf 1 Mol. SiO_2 vorhanden ist (Ordway, Am. [2] 40. 187; J. 1865. 192). — 2. Man löst Kieselsäure in so viel Natronlauge, dass das Verhältniss von SiO_2 zu Na_2O ebenfalls $= 1:1$ ist und konz. bei Luftabschluss (Fritzsche, P. A. 43. 135; v. Ammon, Silikate der Alkalien und Erden 1862. 12). — 3. Der Niederschlag eines Silikats mit 1 Na_2O und 2,25 SiO_2 (aus der Lsg. mit Alk. gefällt) wird von Natronlauge (vom SG. 1,32) gelöst (Ordway, Am. [2] 40. 186; J. 1866. 193; Yorke, Phil. Trans. 1857. 533). Petersen erhielt aus dem SiO_2-haltigen Bodensatz von roher Natronlauge durch Auflösen in heissem H_2O die Lsg. des Metasilikats. Siehe auch Hermann, J. pr. 12. 294.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Lsgn. scheiden folgende Hydrate ab:

$Na_2SiO_3 + 5H_2O$ kryst. monoklin; schmilzt beim Erwärmen im Krystallwasser; der Glührückstand ist in H_2O lösl.

$Na_2SiO_3 + H_2O$. Säulen des triklinen Systems (Fritzsche).

$Na_2SiO_3 + 8H_2O$. Monokline Krystalle, die neben H_2SO_4 oder bei 100° 4 Mol. H_2O verlieren. S. 45° (v. Ammon). Die geschmolzene Masse zieht H_2O und CO_2 aus der Luft an (v. Ammon, Ordway, Hermann).

$Na_2SiO_3 + 9H_2O$. Rhombisch, neben Vitriol verwitternd. Schmilzt bei 40° und zieht CO_2 an (Fritzsche). Das Hydrat

$Na_2SiO_3 + 7H_2O$ beobachtete Yorke (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 784).

Das auch technisch verwandte Kalinatronwasserglas wird durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 mit K_2CO_3 und SiO_2 dargestellt (**Bloxam**, Soc. **12**. 177; J. **1859**. 151; **Regnault** (J. Chim. Pharm. [4] **39**. 273; Ch. C. **1875**. 12; siehe auch **Gmelin-Kraut** II. 1. 790).

Bei Vermischen mit K-Salzen, wie K_2CO_3, KCl, KNO_3 mit oder ohne Alkalizusatz geben Lsgn. von $Na_2O,2SiO_2$ Niederschläge, deren Zusammensetzung von dem Mengenverhältniss des K-Salzes zu dem Silikat abhängt. Ebenso verhält sich das entsprechende Kaliumsilikat gegen Na-Salze (**Lemberg**, Geol. Zeitschr. **22**. 356; **28**. 519; **Gmelin-Kraut** II. **1**. 790). Die Aenderung des molekularen elektrischen Leitungsvermögens von Lsgn. der Na-Silikate mit der Konzentration macht es wahrscheinlich, dass beim Verdünnen derselben eine hydrolytische Dissociation in NaOH und Polysilikate stattfindet. Sehr rasch wächst das Leitungsvermögen beim Verdünnen der Lsg. von Na_2SiO_3, ebenso der Lsgn. der Polysilikate $Na_2O,3SiO_2$ und $Na_2O,4SiO_2$. Beim Zufügen einer Lsg. von Kieselsäure zu Natronlauge wird das Leitungsvermögen stark vermindert, bis es von dem Verhältniss $2SiO_2$ auf Na_2O an konstant bleibt. Das Leitungsvermögen einer Flüss., die man durch Zufügen der Lsg. eines Polysilikates zu einer Lsg. von NaOH oder Na_2SiO_3 erhält, vermindert sich allmählich und wird endlich konstant (**Kohlrausch**, P. A. [2] **47**. 756; Ch. C. **1893**. [1] 74). Neutralisationswärme:

NaOH (gel.)	+ $^1/_4$ SiO_2	(gel.)	= +1350 cal.
„	+ $^1/_2$ SiO_2	„	= +2610 „
„	+ $^3/_4$ SiO_2	„	= +3550 „
„	+ 1 SiO_2	„	= +4320 „
„	+ $^3/_2$ SiO_2	„	= +5330 „
„	+ 2 SiO_2	„	= +6480 „
„	+ 3 SiO_2	„	= +7960 „

Bei der Neutralisation von Lsgn. mit geringem SiO_2-Gehalt (bis 1,5 SiO_2 auf 1 NaOH) erfolgt nachträglich noch eine geringe Wärmeentwickelung, dagegen bei Neutralisation der SiO_2-reicheren nach der Wärmeentwickelung eine Wärmeabsorption. J. **Thomsen** zufolge beruht diese Erscheinung auf der Bildung von Isomeren der Kieselsäure. Ein bestimmter Neutralisationspunkt wird nicht erreicht, die Wärmeentwickelung ist vielmehr eine (hypothetische) Funktion der SiO_2-Menge.

Anwendung. Natronwasserglas dient als Ersatzmittel des Kaliwasserglases; insbesondere als Zusatz zu Seifen, in der Glasfabrikation, der Papierfabrikation, Zeugdruckerei etc. Ist auch zur Reinigung von Wasser benutzt worden, da es die Ca- und Mg-Salze als flockige Niederschläge zur Abscheidung bringt (**Geisenheimer**, C. r. **118**. 192; Ch. C. **1894**. [1] 456).

Natriumsiliciumfluorid, Kieselfluornatrium Na_2SiFl_6. Beim Vermischen der Säure mit Natronsalzen fällt Na_2SiFl_6 als voluminöser Niederschlag aus, der zu einem weissen Mehl eintrocknet (**Schulz**, **Berzelius**, **Stolba**, Fr. **11**. 199; J. **1872**. 905). Krystalle bilden sich beim Abdampfen der wässerigen Lsg. (**Berzelius**); sie gehören dem hexagonalen System an (**Marignac**, A. Min. [5] **12**. 20). SG. 2,7547

bei 17,5° (Stolba). Löst sich in H_2O viel leichter als das K-Salz, in 153,3 Thln. H_2O von 17,5°, in 40,6 Thln. bei Siedehitze und wird aus der Lsg. durch Alk. vollständig gefällt (H. Rose). Beim Erhitzen und Glühen verhält es sich ähnlich wie das K-Salz, nur verflüchtigt sich der zuerst entweichende Theil $SiFl_4$ leichter als bei K_2SiFl_6, der übrige aber erst in starker Hitze (Berzelius). Ammoniumkarbonat befördert die Verflüchtigung. Mit SiO_2 schmilzt es zusammen und entwickelt dann auch in starker Glühhitze kein $SiFl_4$ (Berzelius). Ueber Zersetzungen anderer Art siehe Gmelin-Kraut (II. 1. 773, 780).

Bildungswärme: $SiFl_4$ (Gas) + 2NaFl (gelöst.) = Na_2SiFl_6 (ungelöst) = +36600 cal.; $SiFl_4$ (Gas) + 2NaFl (fest) = Na_2SiFl_6 (ungelöst) = +35400 cal.

Neutralisationswärme von 2NaOH (gel.) + H_2SiFl_6 (gel.) = Na_2SiFl_6 (fest) = +31600 cal. (Truchot), = +26600 cal. (Guntz); von 2NaOH (fest) + H_2SiFl_6 + $4H_2O$ (fest) = Na_2SiFl_6 + $4H_2O$ (fest) = +62000 cal. (Truchot, C. r. **98.** 1330; Ch. C. **1884.** 549).

Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von 2NaFl (fest) und $SiFl_4$ (Gas) zu Na_2SiFl_6 (fest) = +25800 cal. (Guntz, A. ch. [6] **3.** 62; C. r. **97.** 1588; Ch. C. **1884.** 163).

Natrium und Zinn.

Zinnnatrium. Die Metalle vereinigen sich beim Schmelzpunkt des Sn unter Lichtentwickelung zu einer weissen, spröden Legirung, die sich an der Luft oxydirt, mit H_2O und Säuren H entwickelt (Gay-Lussac und Thénard, Serullas, Gmelin-Kraut III. 1. 146).

Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ wird von Natronlauge unter Entwickelung von 215 cal. gelöst (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 325).

Natriumstannat Na_2SnO_3. Zinnoxydhydrat, mit Natronlauge neutralisirt, liefert zwei Hydrate:

Na_2SnO_3 + $3H_2O$, nach der angegebenen Methode als sechsseitige Tafeln zu erhalten. Besser schmelzt man Metazinnsäurehydrat mit NaOH im Silbertiegel und kocht den wässerigen Auszug. Das bei höherer T. schwer lösl. Salz scheidet sich aus und ist durch Umkrystallisiren zu reinigen (Frémy). In der Technik stellt man es durch Schmelzen von Sn mit Soda und $NaNO_3$ oder durch Kochen von Sn mit Natronlauge und Bleiglätte dar, wobei metallisches Pb ausgeschieden wird (Brown, Chem. Gaz. **1847.** 60; J. **1847/48.** 437, 1056); Häffely (Chem. Gaz. **1855.** 59; J. **1855.** 902), oder auch mit Natron und $NaNO_3$ (Schunck, Chem. Gaz. **1849.** 327; J. **1849.** 637); Bolley (D. **145.** 313; J. **1857.** 650); Ordway (Am. [2] **40.** 173; J. **1865.** 239). Leichter in kaltem als in heissem H_2O lösl.; nach Marignac in 2 Thln. H_2O von 20°, in der gleichen Menge heissen H_2O. 100 Thle. H_2O von 0° lösen 67,4, von 20° 61,3 Thle. Natriumstannat; SG. beider Lsgn.: 1,472 und 1,438 bei 15,5° (Ordway). CO_2 und Alkalikarbonate wirken in gleicher Weise wie auf Kaliumstannat (Ditte, A. [6] **30.** 282; Ch. C. **1893.** [2] 965).

Na_2SnO_3 + $10H_2O$ kryst. aus der mässig konz. Lsg. von NaOH-

freiem Natriumstannat. Lange Prismen, deren Lsg. bei 80° ein metazinnsaures Salz abscheidet (Scheurer-Kestner, Bl. [2] 8. 389; J. 1867. 271). $Na_2SnO_3 + 3H_2O$ findet unter dem Namen Präparir- oder Grundirsalz in der Färberei und Zeugdruckerei Verwendung.

Neutralisationswärme von $Sn(OH)_4$ und 4NaOH (gelöst) +9560 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 220).

Natriummetastannat $Na_2O,9SnO_2 + 8H_2O$ wird aus der klaren Lsg. von Metazinnsäure in HCl durch überschüssiges Natron gefällt. Nach dem Auswaschen mit schwachem Alk. farblos, durchscheinend, gummiartig, in Natronlauge und Alk. unlösl. (Barfoed, J. 1867. 27).

$Na_2O,5SnO_2$. Mit etwa $4H_2O$ verbunden von Frémy (A. ch. [3] 23. 399; J. 1847/48. 439) aus Metazinnsäurehydrat und kalter Natronlauge als sehr schwer lösl., krystallisch-körniges Salz erhalten, das bei 60° oder beim Kochen der Lsg. in Metazinnsäure und Natron zerfällt. Aus der Lsg. scheidet sich nach Häffely $Na_2O,5SnO_2 + 8H_2O$ als Krystallpulver ab.

Natriumstannokarbonat ist vielleicht in dem Niederschlage enthalten, welcher durch Fällen von $SnCl_2$-Lsg. mit Na_2CO_3 entsteht (Leykauf, J. pr. 21. 317).

Natriumsulfostannate. Na_2SnS_3. Sn wirkt auf Na_2S_5 sehr heftig ein; das Produkt gibt mit H_2O eine Ausscheidung von S und SnS, während aus der dunklen Lsg. gelbe reguläre Octaëder von $Na_2SnS_3 + 2H_2O$ krystallisiren (Kühn, A. 84. 110; J. 1852. 390). Höring (Z. Pharm. 1851. 120; J. 1851. 355) erhielt Krystalle von gleicher Form, aber mit $7H_2O$ aus der Schmelze von SnS mit Na_2CO_3, S und C, Extrahiren mit H_2O und Abdampfen der blaugrünen Lsg. $Na_2SnS_3 + 3H_2O$ wird wie die entsprechende K-Verbindung erhalten und stimmt mit dieser in den Eigenschaften überein (Ditte, C. r. 95. 641).

$Na_4SnS_4 + 12H_2O$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Na_2S mit SnS und S als schwarze, krystallische Masse. Die Lsg. in H_2O ist dunkel gefärbt und scheidet fast farblose, monokline Krystalle von der oben genannten Zusammensetzung ab, welche im Krystallwasser schmelzen. Die Lsg. in H_2O wird durch Alk. gefällt (Kühn, l. c.).

Doppelverbindungen mit $SnCl_2$. Ein Doppelsalz von NaJ und $SnCl_2$ erhielt Boullay in gelben, durch H_2O zersetzlichen Krystallen.

$NaCl,3SnCl_2 + 3H_2O$ (annähernd), mikroskopische Würfel, in H_2O llösl.

Doppelverbindungen von $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SnFl_4$. Aus den Lsgn. der Komponenten zu erhalten:

Natriumzinnchlorid $2NaCl,SnCl_4 + 6H_2O$. Auch aus der Lsg. von Sn (1 Thl.) in Salpetersäure und 1 Thl. NaCl, beim Schmelzen von Metazinnoxydhydrat (1 Mol). mit 2 Mol. NaOH und Lösen in HCl entstehend. Zerfliessliche Würfel, die beim Glühen NaCl hinterlassen (Wittstein, Repert. 64. 7). Nach Bolley (A. 39. 100) rhombische Blättchen, die bei 100° 12 bis 13% H_2O enthalten. Lévy beschreibt Prismen, ebenfalls H_2O enthaltend, von der gleichen Zusammensetzung. Topsoë erhielt nur aus der Lsg. von Sn in Salpetersalzsäure und

NaCl Würfeloctaëder, in denen sich kein H_2O, aber viel NH_3 vorfand (ein Theil des Na durch das isomorphe NH_4 vertreten) (Gmelin-Kraut III. 1. 149).

Natriumchloridzinnoxydulnatron. Darstellung wie bei der entsprechenden K-Verbindung. Feine Nadeln (Berzelius).

Natriumzinnbromid $2NaBr, SnBr_4 + 6H_2O$, gelbe Krystalle, welche durch viel H_2O unter Abscheidung von Zinnsäure zerlegt werden (Letteur, C. r. **113**. 540).

Natriumzinnfluorid $2NaFl, SnFl_4$. Krystallische Krusten, in 18 bis 19 Thln. H_2O von 20° lösl. (Marignac, A. Min. [5] **12**. 52; J. **1857**. 222).

Natriumlegirungen.

Natriumkalium. Die Metalle vereinigen sich leicht zu Legirungen. Diejenigen mit einem Ueberschuss von K sind im Allgemeinen flüssig, die mit viel Na spröde und fest (die Legirung von 10 Thln. K und 1 Thl. Na ist noch bei 0° flüssig) (Gay-Lussac und Thénard). Die beim Erhitzen von 4 Thln. K und 2,5 Thln. Na unter Steinöl erhaltene Legirung ist ebenfalls flüssig, quecksilberähnlich und erstarrt bei 8° (Wagner, J. pr. **55**. 489; J. **1852**. 357; siehe auch Rosenfeld, B. **24**. 1658; Ch. C. **1891**. [2] 149). Die Legirung, welche beim Zusammenschmelzen der Metalle im Verhältniss der Atomgewichte erhalten wird, ist eine bei gewöhnlicher T. flüssige Masse von Silberfarbe und dem SG. 0,89. S 4,5°. Ausdehnungskoëffizient zwischen —10° und 100° 0,0002861. Die Ausdehnungskurve steigt zwischen —10° und +5° sehr stark. Kapillaritätskonstante (berechnet aus der Tropfenhöhe) 17,86 mg (Hagen, Verh. d. phys. Gesellsch. z. Berl. **1882**. 13; Ch. C. **1883**. 129). Ueber das Verhalten der Legirung gegen trockenen O siehe Johnson (Ch. N. **69**. 20; Ch. C. **1894**. [1] 315).

Wärmetönung bei der Vereinigung von Na und K in verschiedenen atomistischen Verhältnissen:

2Na (fest)	+ K (fest)	= Na_2K (flüss.)	Wärmetönung	= —2930 cal.
Na „	+ K „	= NaK „	„	= — 140 „
Na „	+ 2K „	= NaK_2 „	„	= +1940 „
Na „	+ 3K „	= NaK_3 „	„	= +1160 „
2Na (flüss.)	+ K (flüss.)	= Na_2K (flüss.)	Wärmetönung	= —0860 cal.
Na „	+ K „	= NaK „	„	= +1200 „
Na „	+ 2K „	= NaK_2 „	„	= +3890 „
Na „	+ 3K „	= NaK_3 „	„	= +3720 „

(Joannis, A. ch. [6] **12**. 358; Ch. C. **1887**. 1535; B. **21**. 174c). Nach diesen Ergebnissen scheint nur eine Verbindung zwischen K und Na, NaK_2 zu existiren.

Schellbach.



Lithium.

Li; AG. 7,01; W. 1.

Geschichtliches. Arfvedson entdeckte 1817 das Lithion im **Petalit**, Davy und später Brande (1820) isolirten das Metall auf **elektrolytischem** Wege. Bunsen und Matthiessen stellten das Metall **in grösseren** Mengen dar und untersuchten seine Eigenschaften.

Vorkommen. Li kommt in der Natur weitverbreitet, aber immer nur spärlich vor. Spectralanalytisch lässt es sich in sehr vielen alkalihaltigen Mineralien nachweisen, aber nur in wenigen wird es in bedeutender Menge gefunden, stets ist es von K und Na, oft auch von Spuren Rb und Cs begleitet. Die Li-reichsten Mineralien sind: Triphyllin (Eisen-Manganoxydul-Lithionphosphat) mit 3,4 bis 7,7% Li_2O; noch bedeutender ist der Li-Gehalt des seltenen Montebrasit (Aluminium-Lithiumphosphat) 9,8%, Amblygonit (Aluminium-Natrium-Lithiumphosphat) 6,7 bis 9,1%; Lithionglimmer (Lepidolith etc.) enthalten 1,3 bis 5,7%, Petalit 2,7 bis 3,7%, Spodumen 3,8 bis 5,6%, Kryophyllit 4,1%. Auch im Psilomelan (Laspeyres, J. pr. [2] **13.** 1), in Varietäten des Turmalins (von Utö), in Epidot, Muskovit, Orthoklas, in Skapolithen etc. kommt Li vor (Frenzel, J. pr. [2] **2.** 203; Gmelin-Kraut II. **1.** 232). In vielen Gesteinen ist es spectroskopisch nachgewiesen, so in Kalksteinen (Bunsen und Kirchhoff), Marmor (Stas), Basalt (Engelbach, A. **105.** 126; J. **1865.** 109). Auch in Mineralwässern ist Li sehr verbreitet und kommt vor als LiCl (Baden-Baden, Dürkheim, Kissingen), Li_2CO_3 (Aachen, Selters), Li_2SO_4 (Ems, Homburg, Wildbad), fehlt überhaupt in NaCl-haltigen Quellen selten und ist nach Marchand (C. r. **31.** 495; J. **1850.** 269) sogar in allen natürlichen Wässern (auch im Meerwasser) zu finden (siehe auch Gmelin-Kraut l. c.).

Li gelangt in gleicher Weise wie K und Na in die Ackerkrume, wird von vielen Pflanzen aufgenommen und scheint in manchen wesentlicher Bestandtheil zu sein (z. B. Carduus, Cirsium, Salvia, Sambucus, Tabak) (Focke, Abhandlg. des naturw. Ver. z. Bremen **3.** 270; Naturforscher **1872.** 307; Schulze, Lehrb. 1866. **1.** 574; Grandeau, A. ch. [3] **67.** 216). Li kann in den Pflanzen K nicht ersetzen (Lucanus,

Landwirthsch. Versuchsstat. 7. 363; 8. 148), zuweilen wirkt es selbst schädlich (Nobbe, Schröder und Erdmann, ebend. 13. 321).

Darstellung der Li-Verbindungen aus den Mineralien. Die Li-haltigen Mineralien werden nach einer der unten angegebenen Methoden aufgeschlossen und zunächst alle neben den Alkalimetallen vorkommenden anderen Metalle ausgefällt. Die Scheidung des Li von den übrigen Alkalimetallen gründet sich auf die geringe Löslichkeit von Li_2CO_3 in H_2O (gegenüber der bedeutenden Löslichkeit der anderen Alkalikarbonate). Soll auch etwa vorhandenes Rb oder Cs aus den Li-Mineralien gewonnen werden, so müssen die (schwer lösl.) Platinchloriddoppelsalze dieser Metalle und des K ausgefällt werden, Li und Na bleiben (ebenfalls als Doppelverbindungen) in Lsg. Die Löslichkeit von LiCl in starkem Alk. ermöglicht dann die Trennung von NaCl.

Aufschliessung der Li-haltigen Mineralien: 1. Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird mit dem doppelten Gewicht gelöschten Kalk innig gemengt und stark geglüht. Die Masse, welche jetzt alle SiO_2 an CaO gebunden enthält, wird gepulvert, mit der Hälfte des Gewichts H_2SO_4 vermischt und mit H_2O längere Zeit ausgekocht. In der über dem Niederschlage befindlichen klaren Lsg. sind die Alkalien, Kalk und Thonerde enthalten. Man dampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit H_2O aus (wobei ein Theil des $CaSO_4$ ungelöst zurückbleibt) und entfernt aus der Lsg. Al_2O_3 durch Digestion mit $CaCO_3$, aus dem Filtr. wieder Ca durch Ammoniumoxalat. Die Lsg. wird verdampft, der Rückstand geglüht, um die NH_4-Salze zu verflüchtigen oder zu zerstören; im Rückstande bleiben nur die Sulfate der Alkalimetalle. Diese führt man mittelst Baryumacetat in die essigsauren Salze über, welche beim Glühen im kupfernen oder silbernen Tiegel in die Karbonate umgewandelt werden. $BaCO_3$ bleibt beim Auskochen der Masse ungelöst zurück, die Alkalikarbonate gehen in Lsg. Aus der konz. Lsg. scheidet sich zuerst Li_2CO_3 ab, das durch Waschen mit kaltem H_2O gereinigt werden kann (Arfvedson, Lunglmayr. N. J. Ph. 20. 272; Graham-Otto III. 1884. 451). — 2. Das gepulverte Mineral wird mit Gyps (dem halben Gewicht) geglüht, mit heissem H_2O ausgelaugt und die Lsg., welche die Sulfate der Alkalien, $MnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und $CaSO_4$ enthält, durch Dekantiren von dem Niederschlage abgetrennt; beim Konzentriren kryst. K_2SO_4 und Gyps aus. Die Lsg. wird durch NH_3, $(NH_4)_2S$ und Ammoniumoxalat von Mn, Al und Ca befreit und aus dem Filtr. Li_2CO_3 durch Ammoniumkarbonat gefällt (v. Hauer, J. pr. 68. 310; J. 1856. 326). — 3. Nach Smith (A. 159. 82) glüht man das Mineral (1 Thl.) mit $CaCO_3$ (4 Thle.) und 0,5 Thl. NH_4Cl, wobei sich die Chloride der Alkalimetalle bilden. Siehe auch Allen (Am. [2] 34. 367; J. pr. 87. 480; J. 1862. 118). Andere Aufschliessungsmethoden: Quesneville (J. Pharm. 16. 194; N. Tr. 22. [1] 257); Setterberg (Berzelius, J. 16. 98); Fuchs (J. pr. 5. 320): Troost. Die aufgeschlossene Masse wird mit HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 zersetzt (siehe auch Werner, J. pr. 12. 55; Mitscherlich, Lehrb. 2. 85; Gmelin-Kraut II. 1. 234; Laspeyres, J. pr. [2] 13. 1; Peterson, D. 224. 176; Ch. C. 1877. 336). — 4. Nach dem Schmelzen werden die Li-haltigen Silikate durch Säuren leicht zersetzt. Müller (D. 138. 303; J. 1855. 340) zerlegt das geglühte Mineral mit konz.

H_2SO_4, scheidet mit Kalkmilch Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_2O_3 und MgO ab, durch Kochen der Lsg. noch Gips und K_2SO_4 und bringt durch Zusatz von Na_2CO_3 Li_2CO_3 zur Ausfällung. Schrötter (J. pr. **93**. 275; A. W. 50. [2] 268; J. **1864**. 186) setzt zu dem geschmolzenen und gepulverten Mineral HCl vom SG. 1,2, kocht zur Abscheidung von SiO_2, oxydirt $FeCl_2$ durch HNO_3 zu Fe_2Cl_6 und fällt mittelst Na_2CO_3 Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, MnO. Das Filtr. enthält die Alkalichloride; nach Zusatz von Na_2CO_3 und Eindampfen fällt Li_2CO_3 aus. (Für das Laboratorium geeignete Darstellungsmethode.) — 5. Auch Säuren allein zersetzen diese Silikate, so konz. H_2SO_4 (Joss, J. pr. **1**. 139). Eine in der Technik angewendete Methode beruht auf dieser Zersetzung (Filsinger, A. P. [3] 8. 198; D. **219**. 183; **222**. 271, 385). Das gepulverte Mineral wird mit konz. H_2SO_4 digerirt, darauf stark erh. und der Rückstand mit H_2O ausgelaugt. Man setzt dann so viel K_2SO_4 zu, als nothwendig ist, um aus dem Aluminiumsulfat Alaun zu bilden, kocht auf, wobei Alaunmehl sich abscheidet, und entfernt den Rest der Thonerde durch Kalkmilch. Die in Lsg. bleibenden Alkalisulfate werden durch $BaCl_2$ in die Chloride übergeführt und aus den beim Verdampfen bleibenden Rückständen LiCl und $CaCl_2$ durch absoluten Alk. ausgezogen. $CaCl_2$ und andere etwa anwesende Metallchloride lassen sich durch Ammoniumoxalat und Schwefelammonium entfernen, so dass in der Lsg. völlig reines LiCl bleibt.

Der Li-reiche Triphyllin wird durch Säuren leicht zerlegt. Man löst das gepulverte Mineral in HCl unter allmählichem Zusatz von HNO_3 und verdampft die Lsg. mit etwas Fe_2Cl_6 (um alle Phosphorsäure an Fe zu binden) zur Trockne. Der Rückstand gibt an siedendes H_2O Alkalichloride, $MnCl_2$ und Spuren von Fe_2Cl_6 ab. Die Schwermetalle werden durch BaS entfernt, H_2SO_4 fällt überschüssiges Ba. Die abfiltr. Flüss. wird mit Oxalsäure zur Trockne verdampft und geglüht; es bleiben die Karbonate zurück, deren Trennung nach der oben angegebenen Methode bewirkt wird. Auch kann man die Chloride in Nitrate überführen, durch Glühen mit Kupferspänen die Oxyde darstellen und mittelst CO_2 trennen (H. Müller, A. **85**. 251; J. **1853**. 337; A. ch. **45**. 350; siehe auch J. pr. 58. 148; J. **1855**. 340; Fuchs, J. pr. **5**. 319).

Um vollständig reines LiCl darzustellen, entfernt man aus der Lsg. des nach einer der angegebenen Methoden erhaltenen Salzes CaO durch Ammoniumoxalat, MgO durch Barytwasser, BaO durch H_2SO_4, verdampft, glüht in einer Platinschale und zieht den Rückstand mit Alk. aus. Man erhält so ein nur noch durch Na verunreinigtes LiCl, das durch wiederholtes Fällen mit Ammoniumkarbonat und Wiederauflösen in HCl etc. von Na befreit wird (Diehl, A. **121**. 93; J. **1862**. **116**). Ist Li_2CO_3 gegeben, so löst man in einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge HCl, leitet H_2S ein, fällt aus der Lsg. durch Kochen Li_2CO_3, $MgCO_3$ durch Ammoniumkarbonat, das noch gelöste Mg durch Baryt, diesen wieder mit $(NH_4)_2SO_4$, dampft die Lsg. zur Trockne und schmilzt. Es bleibt unreines LiCl, aus dessen Lsg. in absolutem Alk. bei starker Abkühlung NaCl und KCl ausfallen. Das beim Abdampfen der Lsg. bleibende LiCl wird wieder gelöst, mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat in konz. NH_3-Flüss. vermischt und erh., so lange Li_2CO_3 niederfällt, das mit ammoniaka-

lischem H_2O gewaschen, in HNO_3 gelöst und von neuem mit Ammoniumkarbonat behandelt wird (Stas, Atomg. u. Proport. 279).

Darstellung des Metalls. Die Darstellung gelingt nur auf elektrolytischem Wege. Reines LiCl wird in einem kleinen Porzellantiegel geschmolzen und in die Masse ein Strom von 4 bis 6 Kohlezinkelementen geleitet. Der positive Pol endet in einem Cylinder aus Gaskohle, der negative in einem stricknadeldicken Eisendraht. Man erhält an letzterem einen Regulus, den man nach einiger Zeit abnimmt, worauf der Versuch fortgesetzt werden kann (Bunsen und Matthiessen, A. **94**. 107; J. pr. **65**. 123; Ch. C. **1855**. 362). Hiller (Lehrb. 423), der eine zweckmässige Modifikation des Verfahrens angegeben hat, mischt dem LiCl etwas NH_4Cl zu und benutzt zur Aufnahme des reduzirten Metalls eine mit H gefüllte Thonpfeife. Troost zersetzt das LiCl in einem luftdicht verschlossenen Gefässe, in dem eine grössere Menge des reduzirten Metalls angesammelt werden kann (siehe auch Schnitzler, D. **211**. 485; Ch. C. **1874**. 592). Nach Güntz (C. r. **117**. 732; Ch. C. **1894**. [1] 138) ist bei den beschriebenen Verfahren die Ausbeute gering, was dadurch veranlasst wird, dass sich bei der Elektrolyse das freiwerdende Li mit LiCl zu einem Subchlorid vereinigt, welches als schlechter Leiter die Stromintensität verringert. Da unterhalb 500° die Vereinigung von Li-Metall mit LiCl nicht mehr stattfindet, so kann dem Uebelstande dadurch abgeholfen werden, dass man den S. von LiCl durch Zusatz eines anderen Salzes unter 500° erniedrigt. Güntz empfiehlt hierfür KCl, welches, in der gleichen molekularen Gewichtsmenge dem LiCl beigemengt, dessen S. bis auf 381° herabdrückt. Die günstigste Ausbeute wurde bei Anwendung gleicher Gewichtstheile KCl und LiCl erzielt. (Das gewonnene Li-Metall enthielt 1 bis 2% K.)

Weder durch Erhitzen von Li_2CO_3 mit Kohle, noch durch Zersetzung von LiOH mit Fe gelingt es, das Metall darzustellen. Mg wirkt schon unterhalb Glühhitze auf Li_2CO_3 mit Heftigkeit, unter Feuererscheinung ein; das freiwerdende Metall wird aber sofort vergast und verbrennt. Unterwirft man nur geringe Mengen von Li_2CO_3 der Zersetzung, so resultirt eine graue Masse, die mit H_2O H entwickelt (Cl. Winkler, B. **23**. 46).

Eigenschaften. Silberweiss, mit grauem Strich, auf der frischen Schnittfläche etwas gelblich anlaufend. Härter als Na und K, wird aber von Pb, Ca und Sr geritzt. Sehr zähe, so dass es wie Pb zu Draht ausgezogen werden kann; es lässt sich bei gewöhnlicher T. durch Zusammenpressen schweissen und auswalzen (Bunsen und Matthiessen, Troost). In dünnen Schichten im durchfallenden Lichte dunkelbraunroth (Dudley, Am. **14**. 185; Ch. C. **1892**. [2] 23). S. 180°, verdampft noch nicht in Rothglühhitze (ausser in einem Strome von H, dessen Flamme Li weiss färbt). SG. 0,5936, der spezifisch leichteste von allen bekannten festen Körpern; schwimmt auf Steinöl. Spez. Wärme 0,9408 (Regnault). Stärker positiv elektrisch als Ca, Sr, Mg, aber elektronegativ K und Na gegenüber (Bunsen und Matthiessen).

Im Spectrum des Li sind zwei scharf begrenzte Linien enthalten, eine rothe, sehr glänzende Li_α, und eine gelbe, sehr schwache Li_β. Im elektrischen Flammenbogen wie in der heissen H-Flamme (Tyndall)

tritt zu den beschriebenen Linien noch eine glänzende blaue, die fast genau mit der Sr-Linie Srδ zusammenfällt (Roscoë und Clifton, Hartley, Ch. N. 67. 279). Ueber Veränderungen des Spectrums mit der T. siehe Lecocq de Boisbaudran (B. 6. 1418).

Li ist, wenn auch in seinem chemischen Verhalten dem K und Na ähnlich, viel weniger reaktionsfähig als diese Metalle. Es entzündet sich erst bei 200° an der Luft und verbrennt ruhig mit weissem, ausserordentlich intensivem Licht zu Oxyd. Auch in O, Cl, Br-, J- und S-Dampf verbrennt es mit starkem Glanz, ebenso in trockener CO_2. Durch H_2O wird das Metall schon bei gewöhnlicher T. oxydirt, ohne zu schmelzen. Säuren wirken sehr heftig ein, konz. HNO_3 bewirkt Schmelzen und Entzündung, HCl und verd. H_2SO_4 rufen stürmische Gasentwickelung hervor, dagegen wird es von konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher T. nur wenig angegriffen. SiO_2, Glas und Porzellan reduzirt Li bereits unterhalb 200° (Bunsen und Matthiessen).

Li ist einwerthig. AG. 7,01 (bezogen auf H = 1) nach den Bestimmungen von Stas, neu berechnet von L. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883); siehe daselbst auch die früheren Bestimmungen von Berzelius, Hermann, Mallet, Troost, Diehl etc. Die Atomgewichtsbestimmungen von Stas sind nach folgendeu Methoden ausgeführt: 1. Ermittelung des Cl-Gehalts in LiCl durch Ueberführung in AgCl; 2. Ueberführung von LiCl in $LiNO_3$. Mit den Atomgewichtszahlen von Stas stimmen sehr nahe überein die von Diehl (A. **121.** 93; J. **1862.** 166) und Troost zuletzt (C. r. **54.** 366) erhaltenen Werthe. Ramsay (Ch. N. **59.** 174; Ch. C. **1889.** [1] 665) bestimmte das Molekulargewicht, indem er die Erniedrigung der Dampfspannung ermittelte, welche eintritt, wenn Quecksilber (als Lösungsmittel) Li-Metall gelöst enthält; gefunden wurde der Werth 7,00. Ueber die Erniedrigung des Erstarrungspunktes von geschmolzenem Na durch Li siehe Heycock und Neville (Ch. C. **1889.** II. 1042).

Charakteristik und Erkennung der Verbindungen. Viele Li-Verbindungen besitzen ganz ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechenden von K und Na. Die Salze sind meist in H_2O llösl. In gewissen Verbindungen treten die nahen Beziehungen des Li zu den Metallen der alkalischen Erden, wie zum Mg deutlich hervor, so in der Schwerlöslichkeit von Li_2CO_3 und Li_3PO_4 (die für die Analyse von Bedeutung ist). Die übrigen in H_2O schwerlösl. Salze des Li sind: Lithiumsiliciumfluorid Li_2SiFl_6 (Berzelius), Lithiumstannochlorid (Li_2SnCl_4 wird durch K_2SnCl_4 gefällt, auch bei Gegenwart von Borsäure) (Hager, Ph. C. **25.** 291; Ch. C. **1884.** 651; B. **17.** 386c), Lithiumpikrat (H. Rose). LiCl und $LiNO_3$ lösen sich in absolutem Alk. Beim Uebergang der Salze in den Jonenzustand (in Lsg.) werden für 1 At. Li 62000 cal. entwickelt (Ostwald, Z. f. physik. Chem. **11.** 501; Ch. C. **1893.** [2] 7). Die Salze sind nach Rammelsberg mit den entsprechenden Na-Salzen isomorph, sie sind leichter schmelzbar und durch Hitze leichter zersetzbar als die K- und Na-Salze. In dem Schmelzraum der Gasflamme völlig flüchtig, LiCl verdampft schon beim Schmelzen in Spuren, vollständig im HCl-Strom bei Weissglut (Stas). Der Gas- oder Löthrohrflamme ertheilen die Li-Salze carmoisinrothe Färbung. namentlich wenn sie mit 1 Thl. KFl, HFl und 4,5 Thln. $KHSO_4$ oder mit 1 Thl. $CaFl_2$ und 1,5 Thln. NH_4Cl oder am besten mit Gyps zu-

sammengeschmolzen werden. Manche Salze färben auch die Alkoholflamme (Turner, Schw. **47**. 41). Bei Gegenwart von Na ist die Flamme röthlichgelb (Stein, J. pr. **31**. 360; A. **52**. 243; Chapman, Ch. G. **1848**. 188; **1850**. 441; J. **1847/48**. 962; J. **1850**. 597), grössere Mengen K ändern die Farbe ins Röthlichviolett (Gmelin-Kraut II. **1**. 239).

Lithium und Wasserstoff.

Li nimmt unter den Bedingungen, unter denen sich Kalium- und Natriumwasserstoff bilden, H nicht auf. Es absorbirt bei 500° und gewöhnlichem Druck 17 Vol. H (Troost und Hautefeuille, C. r. **78**. 811; B. **7**. 594).

Lithium und Sauerstoff.

Lithiumoxyd, Lithion Li_2O; MG. 29,98; 100 Thle. enthalten 46,76 Li, 53,24 O; entsteht durch Oxydation von Li, sowie beim starken Glühen von Li_2CO_3 mit Kohle oder von $LiNO_3$ mit Cu. Zur Darstellung erh. man kleine Mengen Li in eiserner Schale (anderes Metall wird zerstört) im O-Strom auf etwa 200° oder bis zur Entzündung des Metalls. Bei der Bereitung aus Li_2CO_3 oder $LiNO_3$ benutzt man Platin- oder Silbertiegel.

Weisse krystallische Masse, nach der ersten Methode bereitetes Oxyd ist in Folge Gehaltes an Lithiumsuperoxyd gelblich gefärbt. Weder C, noch CO, noch H reduziren es in Glühhitze (Beketoff, Bull. de l'Acad. de St. Petersbg. **12**. 743; Ch. C. **1888**. 994), Pt greift es selbst in Weissglut nicht an (Troost). Im übrigen stimmt es nach seinem chemischen Verhalten mit K_2O und Na_2O überein.

Lithiumhydroxyd, Lithiumoxydhydrat LiOH; MG. 23,97; 100 Thle. enthalten 29,25 Li, 66,62 O, 4,13 H. Li_2O löst sich in H_2O langsam zu einer stark alkalischen Flüss., aus welcher durch Abdampfen das Hydrat erhalten wird (Troost). Aus Li_2CO_3 und Li_2SO_4 wird es in entsprechender Weise wie KOH aus K_2CO_3 und K_2SO_4 gewonnen (Gmelin). Weisse, durchsichtige Masse von metallischem Bruch, in Geschmack und Reaktion mit KOH und NaOH übereinstimmend (Arfvedson). Beim Schmelzen verliert es kein H_2O. Hygroskopisch, zieht jedoch weniger rasch Feuchtigkeit an als NaOH. In H_2O unter Wärmeentwickelung lösl.; die Aenderung der Löslichkeit mit der T. ist sehr unbedeutend und wird durch die Formel y (Prozentgehalt) $= 6,6750 - 0,00346t + 0,0003t^2$ wiedergegeben (Dittmar, Journ. of the Soc. of chem. Ind. **7**. 730; Ch. C. **1889**. 1, 119). Ein Theil des LiOH wird aus der Lsg. durch Alk. gefällt (Gmelin). Es sind zwei Hydrate bekannt: 1. $LiOH + H_2O$, durch Verdunsten der wässerigen Lsg. im Vakuum erhalten (Muretow, B. **5**. 331); nach Göttig (B. **20**. 2912) scheidet es sich aus der Lsg. in wasserreichem Alk. in spiessförmigen Kryst. ab. Wenig hygroskopisch. — 2. $LiOH + \frac{1}{2}H_2O$ bleibt als körniges Pulver beim Verdampfen der heissges. Lsg. in hochprozentigem

Alk. (Göttig l. c.). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 1,558°. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung 37,4° (Raoult, C. r. 98. 510).

Wärmetönung bei der Bildung aus 2Li und H_2O = LiOH (gelöst) +49080 cal. Bildungswärme der Lsg. aus Li, O, H, aq +117440 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 224). Die beim Lösen von Li_2O zu 2LiOH entwickelte Wärme beträgt +260 cal. (Beketoff, Ch. C. 1888. 994). Lösungswärme von LiOH +5820 cal. (Truchot, C. r. 98. 1330; Ch. C. 1884. 550).

Lithiumsuperoxyd. Li_2O oxydirt sich beim schwachen Erhitzen im O-Strom weiter und verwandelt sich in ein gelblich gefärbtes Lithiumsuperoxyd. Auch LiOH und Li_2CO_3 scheinen beim Glühen an der Luft in das Superoxyd überzugehen, denn sie greifen den Platintiegel stärker an als andere Alkalien und färben ihn dabei oberflächlich dunkelgelb oder grünlich (Berzelius, Troost).

Lithium und Chlor.

Lithiumchlorid, Chlorlithium LiCl; MG. 42,38; 100 Thle. enthalten 16,54 Li, 83,46 Cl. Darstellung siehe S. 211. Kryst. wasserfrei beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lsg. Würfel vom Geschmack des Kochsalzes (Gmelin, Schw. 21. 397), bei 15° und höherer T. in Octaëdern krystallisirend (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140; C. r. 54. 366; A. 123. 384; J. 1862. 116). Schmilzt in dunkler Glühhitze zu einer durchsichtigen, beweglichen Flüss., verdampft in Weissglut, im HCl-Gase bei dieser T. ohne Rückstand (Stas). Geschmolzenes LiCl reagirt alkalisch (in Folge Verlustes von Cl) (Mayer, A. 98. 205). SG. 2,074, bezogen auf H_2O von 3,9° (Schröder, P. A. 106. 226; J. 1859. 12), 1,998, bezogen auf H_2O von 17,5° (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), bei 0° 1,998, beim S. 1,515 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). Aeusserst hygroskopisch.

LiCl + H_2O wurde beim Abdampfen der wässerigen Lsg. erhalten (Bogorodsky, J. russ. phys.-chem. Ges. [1] 25. 316; Ch. C. 1893. [2] 910). Zersetzt sich bei 98°.

LiCl + $2H_2O$ kryst., wenn LiCl die erforderliche Menge H_2O angezogen hat. Grosse rektanguläre Säulen oder federartig vereinigte Nadeln. Die Säulen entstehen auch beim Verdunsten von wässerigem LiCl neben H_2SO_4 unterhalb 10° (Troost). Durch Berührung werden sie undurchsichtig und zerfallen dann zu einem Krystallpulver (Hermann, P. A. 15. 480; Troost). Beide Hydratationsstufen sind sehr zerfliesslich.

2LiCl + $3H_2O$ kryst. aus der alkoholischen Lsg. des vorigen (Bogorodski). Löslichkeit von LiCl bei:

0	20	65	80	96	140	160°
63,7	80,7	104,2	115	129	139	145

Lsg. von	1	5	10	15	20	25	30	35	40 LiCl in 100 H_2O
SG.	1,006	1,030	1,058	1,086	1,117	1,148	1,182	1,219	1,256

(Gerlach, Fr. 8. 281; Kremers, P. A. 99. 47, 444; **103**. 65; J. **1856**. 275; **1857**. 67; **1858**. 40). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g LiCl in 100 g H_2O 0,866°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 36,8 (Raoult, C. r. **98**. 510). Optische Refraktion einer verd. Li-Cl-Lsg.: $\mu = 0,560$, Molekularrefraktion ($\mu . M$) 22,8 (Doumer, C. r. **110**. 40). Ueber Volumveränderungen der Lsgn. siehe Kremers (P. A. **100**. 394; J. **1857**. 68), Gerlach (Spez. Gew. v. Salzlsgn. 1859; J. **1859**. 43). Sied. der ges. Lsg. 171° (Kremers). LiCl und LiCl + $2H_2O$ sind in absolutem Alk. und in Ae.-Alk. lösl.

LiCl verliert schon bei dunkler Rothglut Cl, im Rückstande ist Li_2O enthalten (H. Schulze, J. pr. **129**. 409; siehe auch Potilitzin, B. **12**. 2172). Br verdrängt bei 400° im zugeschmolzenen Rohr 1,84% Cl (Potilitzin, B. **12**. 2370). Durch Glühen im Wasserdampf wird es langsam, bei Zusatz von SiO_2 rascher unter HCl-Bildung zersetzt (Kunheim, Dissert. 1861; J. **1861**. 149). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +93810 cal. Neutralisationswärme von LiOH (gelöst) und HCl (gelöst) 13850 cal. Bildungswärme: $Li + Cl + nH_2O = +102250$ cal. Lösungswärme von LiCl +8440 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 316; III. 199, 227).

Lithiumhypochlorit, Chlorlithion LiClO; MG. 58,34; 100 Thle. enthalten 12,02 Li, 60,73 Cl, 27,25 O. LiOH (2 Mol.) absorbirt nach Kraut bei Gegenwart von H_2O 1 Mol. Cl, entsprechend der Gleichung: $2LiOH + Cl_2 = LiCl + LiClO + H_2O$; nach Lunge und Naef (B. **16**. 840; Ch. C. **1883**. 636) können indessen 88% des LiOH in LiClO übergeführt werden. Das Produkt besitzt bleichende Eigenschaften und wird von CO_2 langsam zersetzt, es entstehen $LiClO_3$ und LiCl, während O, Cl und Cl_2O (letzteres in bedeutender Menge) entweichen (Kraut, A. **214**. 354; Ch. C. **1883**. 2).

Lithiumchlorat $LiClO_3 + \frac{1}{2}H_2O$; MG. 99,24; 100 Thle. enthalten 7,06 Li, 35,64 Cl, 48,25 O, 9,05 H_2O. Darstellung durch Neutralisation der Säure (siehe auch LiClO). Sehr zerfliessliche Tetraëder und Octaëder des quadratischen Systems (Troost, C. r. **54**. 366; A. **123**. 384) oder Nadeln (Potilitzin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **20**. I. 541; Ch. C. **1890**. [1] 72). S. 50°, bei 90° im trockenen Luftstrom erh., verliert es alles H_2O und schmilzt dann bei 124°. Das Salz verwandelt sich allmählich unter Wärmeentwickelung in eine undurchsichtige, porzellanartige Masse (eine zweite Modifikation, die bei anderer T. besteht, als die krystallische). In Alk. sehr llösl. (Wächter, J. pr. **30**. 321; Berzelius, J. **24**. 165). Zersetzt sich nach Troost schon bei 140° unter Entwickelung von H_2O, O und wenig Cl, wobei LiCl zurückbleiben soll; nach Potilitzin dagegen zerfällt es erst bei 270° in LiCl und $LiClO_4$.

Lithiumperchlorat $LiClO_4 + 3H_2O$; MG. 160,10; 100 Thle. enthalten 4,38 Li, 22,26 Cl, 39,88 O, 33,48 H_2O. Durch Sättigen der Säure mit Li_2CO_3, Abdampfen, Auslaugen mit Alk. und Krystallisirenlassen der alkoholischen Lsg. dargestellt (Serullas, Potilitzin l. c.; Lagorio, Zeitschr. f. Krystallogr. **15**. 80; Ch. C. **1889**. [1] 806). Luftbeständige Nadeln oder Prismen des hexagonalen Systems (rhombo-

edrische Hemiëdrie), die bei 100° 2 Mol. H_2O und das dritte bei 130 bis 150° verlieren. In Alk. sehr llösl. Von 380° an zersetzt es sich, anfänglich in LiCl und $LiClO_3$. S. von $LiClO_4 + 3H_2O$ 95°, von $LiClO_4$ 236° (Potilitzin, Lagorio).

Lithium und Brom.

Lithiumbromid, Bromlithium LiBr; MG. 86,76; 100 Thle. enthalten 8,08 Li, 91,92 Br. Darstellung durch Neutralisation von HBr mit Li_2CO_3. F. Klein (A. **128**. 239; J. **1863**. 155) empfiehlt, $CaBr_2$ auf Li_2CO_3 einwirken zu lassen. Sehr hygroskopische Krystallkrusten (Troost, A. ch. [3] **51**. 103; J. **1856**. 328; **1857**. 140).

$LiBr + H_2O$ kryst. beim Abdampfen der wässerigen Lsg.,

$LiBr + 2H_2O$ bei —17 bis —18° (Bogorodsky, J. russ. phys.-chem. Ges. [1] **25**. 316; Ch. C. **1893**. [2] 910. Löslichkeit von LiBr bei:

0	34	59	82	103°
143	196	222	244	270

% LiBr	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
SG. der Lsg.	1,035	1,072	1,113	1,156	1,204	1,254	1,309	1,368	1,432	1,500	1,580

(Kremers, P. A. **103**. 65; **104**. 133; J. **1858**. 40; Gerlach, Fr. **8**. 285). Ueber Aenderungen des Volums der Lsgn. mit der T. siehe Kremers (P. A. **105**. 360; J. **1858**. 41). Bildungswärme: $Li + Br + nH_2O$ = +91310 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227). Lösungswärme +11350 cal. (Bodisko, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **20**. I. 500; Ch. C. **1890**. I. 517).

Lithiumbromat $LiBrO_3$; MG. 134,64; 100 Thle. enthalten 5,21 Li, 59,23 Br, 35,56 O. Die durch Neutralisation von Li_2CO_3 mit $HBrO_3$ erhaltene Lsg. gibt bei Konzentration im Vakuum neben H_2SO_4 einen Syrup, aus dem zerfliessliche Nadeln kryst. (Rammelsberg, P. A. **55**. 63). Aus der durch doppelte Umsetzung zwischen Li_2SO_4 und $BaBrO_3$ erhaltenen Lsg. kryst. es in anscheinend rhombischen Pyramiden. Die Krystallisation erfolgt nur aus übersättigter Lsg., zwischen die Kryst. des wasserfreien Bromats lagern sich dabei kleine Kryställchen von $LiBrO_3 + H_2O$. Aus der Mutterlauge des wasserfreien Salzes kryst. das Hydrat, wenn ein Körnchen desselben hineingeworfen wird, in schiefwinkeligen Blättchen (Potilitzin, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **22**. I. 391; Ch. C. **1891**. 9, 14).

Lithium und Jod.

Lithiumjodid, Jodlithium $LiJ + 3H_2O$; MG. 133,54; 100 Thle. enthalten 3,74 Li, 67,51 J, 28,75 H_2O. Darstellung: 1. HJ wird mit Li_2CO_3 neutralisirt (Troost, A. ch. [3] **51**. 103; J. **1856**. 328; **1857**. 140). Wendet man Phosphorsäure haltende HJ an, so entsteht neben LiJ unlösl. Lithiumphosphat. Das letztere wird durch Erwärmen mit BaJ_2 in LiJ verwandelt und das im Ueberschuss bleibende BaJ_2

wieder durch Li_2CO_3 zersetzt (Liebig, A. **121**. 122; J. **1862**. 69). — 2. CaJ_2- oder BaJ_2-Lsg. (Darstellung siehe bei KJ) wird mit Li_2CO_3 versetzt, $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ fallen aus, LiJ bleibt in Lsg. (Liebig). Nadeln oder (anscheinend monokline) Säulen, gewöhnlich durch freies J gelb gefärbt. S. 72°. Verliert bei 120° allmählich 1 Mol. H_2O, das geschmolzene Salz siedet bei 200°, wobei bis zu 13% H_2O entweichen (Firstoff, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. [1] **25**. 467; Ch. C. **1893**. [2] 1080). Zerfliesslich (Rammelsberg, P. A. **66**. 79). Löslichkeit bei:

0	19	40	59	75	80	99	120°
151	164	179	200	263	435	476	588

LiJ	5	10	15	20	25	30	35 in 100 H_2O
SG. der Lsg.	1,038	1,079	1,124	1,172	1,224	1,280	1,344

LiJ	40	45	50	55	60 in 100 H_2O
SG. der Lsg.	1,414	1,489	1,575	1,670	1,777

(Kremers, P. A. **104**. 133; **111**. 60; J. **1858**. 40; **1860**. 45; Gerlach, Fr. **8**. 285; daselbst auch Aenderungen des Vol. der Lsgn. mit der T.). Bildungswärme: $Li + J + nH_2O = +76100$ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227); Lösungswärme des H_2O-freien Salzes (aus dem Hydrat durch Glühen im H-Strom erhalten) +15000 cal. (Bodisko, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **20**. I. 500; Ch. C. **1890**. [1] 517).

$LiCl_4J + 4H_2O$ bildet sich bei Einwirkung von Cl und J auf eine Lsg. von LiCl in verd. HCl. Krystallnadeln (Wells und Wheeler, Sill. [3] **44**. 42; Ch. C. **1892**. [2] 349; Z. f. anorg. Chem. **2**. 255).

Lithiumjodat $LiJO_3 + {}^1/_2 H_2O$; MG. 190,40; 100 Thle. enthalten 3,68 Li, 66,45 J, 25,15 O, 4,72 H_2O. Rammelsberg erhielt dieses Salz durch Lösen von Li_2CO_3 in HJO_3 in lösl., krystallinischen Krusten, die sich beim Erhitzen in Li_2O und LiJ zersetzen (P. A. **44**. 555; **66**. 83). Aus der durch Neutralisation von LiOH mit HJO_3 entstandenen Lsg. kryst. bei langsamem Verdunsten bei 60° perlglänzende Nadeln, die sehr zerfliesslich sind und bei 180° ohne weitere Zersetzung das Krystallwasser verlieren. Aus der Lsg. in verd. H_2SO_4 kryst. HJO_3 aus (Ditte, Recherch. sur l'acide jodique **1870**. 60; A. ch. [6] **21**. 145).

Lithiumperjodate. Monolithiumperjodat, Lithiumetahyperjodat $LiJO_4$ bildet sich beim Vermischen der wässerigen Lsg. von $Li_4J_2O_9$ mit wässeriger Ueberjodsäure. Durchsichtige oder weisse Kryst. des quadratischen Systems, isomorph mit den entsprechenden NH_4-, Na- und Ag-Salzen. In H_2O schwerlösl., von saurer Reaktion (Rammelsberg, P. A. **137**. 313).

Tetralithiumperjodat, Lithiumdimesohyperjodat $Li_4J_2O_9 + 3H_2O$. Wässerige Ueberjodsäure, mit Li_2CO_3 unvollständig neutralisirt, scheidet beim Abdampfen ein weisses Pulver, im Exsiccator Krystallrinden von der obigen Zusammensetzung ab. Verliert erst bei 200° H_2O, bei 275° auch O. Beim schwachen Glühen entweichen H_2O, O und J, der Rückstand besteht aus dem folgenden Salz (Rammelsberg, P. A. **134**. 387; J. **1868**. 163).

Pentalithiumperjodat, Lithiumorthohyperjodat Li_5JO_6, gelblichweiss. Gibt an H_2O etwas LiJ ab und löst sich leicht in HNO_3,

aus welcher Lsg. Ag-Salze Ag_5JO_6 fällen. Das Produkt, welches man erhält, wenn man wässerige Ueberjodsäure mit Li_2CO_3 neutralisirt, die ausgeschiedene Krystallmasse im Vakuum trocknet und erh. (wobei H_2O, O und J entweichen), ist vielleicht dieses Salz (Langlois, A. ch. [3] 34. 264; A. 83. 161; J. 1852. 345; Rammelsberg, P. A. 137. 313).

Lithium und Fluor.

Lithiumfluorid, Fluorlithium LiFl; MG. 26,11; 100 Thle. enthalten 26,85 Li, 73,15 Fl. Kryst. aus der durch Neutralisation von HFl und Li_2CO_3 erhaltenen Lsg. beim Eindampfen in kleinen, undurchsichtigen Körnern, die beim anfangenden Glühen schmelzen und in H_2O sehr schwerlösl. sind (Berzelius, P. A. 1. 17). SG. 2,5364 bei 19° (Stolba, Ch. C. 1887. 1219).

Fluorwasserstofffluorlithium LiFl,HFl. Darstellung wie bei KFl, HFl. Kleine, sehr sauer schmeckende Kryst., in H_2O leichter lösl. als LiFl (Berzelius).

Lithium und Schwefel.

Lithiumsulfid, Schwefellithium Li_2S; MG. 46,00; 100 Thle. enthalten 30,52 Li, 69,48 S. S vereinigt sich mit Li zu einer gelben, in H_2O lösl. Masse (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140). Entsteht auch beim Glühen von Li_2SO_4 mit nicht überschüssiger Kohle. Leichter als LiOH in H_2O und Alk. lösl. Bildungswärme: $Li_2 + S + nH_2O = +115260$ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 227).

Lithiumhydrosulfid, Schwefelwasserstofflithium LiSH; MG. 39,99; 100 Thle. enthalten 17,53 Li, 79,97 S, 2,50 H. Im festen amorphen Zustande wird es beim Ueberleiten von H_2S über glühendes Li_2CO_3 als blassgelbe, in der Hitze dunkelbraune, schmelzbare Masse (Berzelius) gebildet. Kryst. LiSH erhält man, wenn man die Lsg. von Li_2S mit H_2S sättigt, die farblose Lsg. eindampft und neben K_2CO_3 verdunstet; hygroskopische, verworrene, in Alk. lösl. Salzmasse. Bildungswärme: $Li + S + H + nH_2O = +66120$ cal. (J. Thomsen l. c.).

$Li_2S_2 + nH_2O$ kryst. aus der Lsg. in H_2O an der Luft in Säulen (Berzelius, P. A. 6. 439).

Lithiumpolysulfide. Wird LiOH mit S zusammengeschmolzen, so entsteht eine gelbe, in H_2O lösl. Masse von den Eigenschaften der Schwefellebern (Vauquelin, A. ch. 7. 284; Schw. 21. 397).

Lithiumsulfit Li_2SO_3; MG. 93,88; 100 Thle. enthalten 14,93 Li, 34,07 S, 51,00 O. Wird SO_2 durch H_2O geleitet, in dem Li_2CO_3 suspendirt ist, und die entstandene gelbgrüne Lsg. mit absolutem Alk. versetzt, so fällt Li_2SO_3 als weisses Pulver nieder. Aus der konz., wässerigen Lsg. dagegen scheiden sich glänzende Nadeln aus, welche wie das mit Alk. ausgefällte Pulver die Zusammensetzung $Li_2SO_3 + H_2O$

besitzen (Röhrig, J. pr. [2] **37**. 225). In H_2O llösl., in wässerigem Alk. zum Theil, in Ae. sehr wlösl.; oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft. Verliert beim Erhitzen H_2O und schmilzt in dunkler Rothglut zu einer durchsichtigen Flüss. Mit HCl entwickelt die Schmelze H_2S; es findet demnach die Zersetzung $4Li_2SO_3 = 3Li_2SO_4 + Li_2S$ statt.

Aus saurer Lsg. kryst. $\mathbf{Li_2SO_3 + 2H_2O}$ (Röhrig l. c.). Danson (Soc. **2**. 205; J. **1849**. 248) fand ein Hydrat der Zusammensetzung $Li_2SO_3 + 6H_2O$.

Gibt man zu der sauren Lsg. von Li_2SO_3 die äquivalenten Mengen K_2CO_3 und Na_2CO_3 und dunstet die Lsg. ein, so scheiden sich beim starken Abkühlen (im Kältegemisch) glänzende, llösl. Kryst. der Doppelsalze: $\mathbf{2KLiSO_3 + H_2O}$ und $\mathbf{Na_2SO_3 + 6Li_2SO_3 + 8H_2O}$ aus, das letztere kryst. anscheinend monoklin (Röhrig, J. pr. [2] **37**. 251).

Lithiumsulfat Li_2SO_4; MG. 109,83; 100 Thle. enthalten 12,75 Li, 29,12 S, 58,13 O. Wird aus Li_2CO_3 und LiCl dargestellt. Weisse, wenig hygroskopische Masse, schmeckt rein salzig (Kremers), nach Arfvedson und H. Rose schwierig, nach Wittstein (Repert. **65**. 366; Berz. J. **20**. 132) und Troost leicht schmelzend. SG. 2,21, bezogen auf H_2O von 3,9° (Kremers, P. A. **99**. 443; J. **1857**. 67). Schabus erhielt von dem wasserfreien Salz hexagonale Kryst. (J. **1854**. 323). In absolutem Alk. unlösl. (Kobbe, Ph. Z. **34**. 312).

$\mathbf{Li_2SO_4 + H_2O}$ kryst. aus der wässerigen Lsg. in luftbeständigen, dünnen, monoklinen Tafeln (Rammelsberg; Troost, A. ch. [3] **51**. 131; Traube; Jahrb. f. Mineral. **1892**. [2] 58; Ch. C. **1893**. [1] 1006). SG. 2,02 (Troost). Beim Erhitzen verknistert es und verliert H_2O (bei 130° vollständig wasserfrei). Löslichkeit bei:

0	20	45	65	100°
35,34	34,36	32,8	30,3	29,4 Li_2SO_4

(Kremers, P. A. **95**. 468; J. **1855**. 341), bei 18° 34,6 (Wittstein).

Die Löslichkeit wächst von —20 bis —10,5°, nimmt darauf bis zu 100° ab und bleibt dann konstant (Étard, C. r. **106**. 740; Ch. C. **1888**. 572).

$LiSO_4$	6,5	7,4	12,5	15,3	22,6	24,4	29,4 in 100 H_2O
SG. der Lsg.	1,05	1,06	1,098	1,118	1,167	1,178	1,208

(Kremers, P. A. **114**. 47; J. **1861**. 61; siehe daselbst auch Aenderungen des Volums der Lsgn. mit der T. Sied. der ges. Lsg. 105° (Kremers, P. A. **99**. 43). In Alk. llösl. (Kastner, Kastn. **16**. 322). Optische Refraktion der Lsg.: $\mu = 0,366$, Molekularrefraktion $\mu.M = 40,3$ (Doumer, C. r. **110**. 41). Die Brechungsindices der wässerigen Lsgn. wachsender Konzentration lassen sich angeblich durch eine zweimal gebrochene Gerade darstellen, deren Knicke bei den Konzentrationen $Li_2SO_4 + 150H_2O$ und $Li_2SO_4 + 30H_2O$, den zugehörigen Brechungsindices 1,3415 und 1,3610 liegen (Bary, C. r. **114**. 827; Ch. C. **1892**. [1] 769). Das Hydrat wird schon bei gewöhnlicher T. durch HCl zersetzt (Hensgen, B. **9**. 1673). Durch NH_4Cl wird das wasserfreie Sulfat auch bei oft wiederholtem Glühen nur theilweise zersetzt, bei Gegenwart von anderen Alkalisulfaten findet keine Einwirkung statt (H. Rose, P. A. **85**. 443).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +334170 cal., aus $Li_2 + O_2 + SO_2 = +263090$ cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters.

III. 227), Neutralisationswärme von 2LiOH (gelöst) + H_2SO_4 (gelöst) = +31290 cal. (J. Thomsen I. 313), Lösungswärme +6050 cal. (J. Thomsen III. 189), +6470 bis +6560 cal. (Pickering, Soc. **1885**. 98; B. 18. 45c). Bei der Aufnahme des Krystallwassers werden 2640 cal. entwickelt; Lösungswärme des Hydrats +3410 cal. (J. Thomsen, III. 227).

Aus der wässerigen Lsg. eines Gemisches von Kalium- oder Natriumsulfat und Lithiumsulfat zu gleichen Molekülen krystallisiren nach einander:

$KLiSO_4$, hexagonal, je nach der Darstellungsweise in Prismen oder Pyramiden krystallisirend (Traube, Jahrb. f. Mineral. **1892**. [2] 58; Ch. C. **1893**. [1] 1006).

$K_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$ (annähernd), kleine, monokline Kryst. Nach Knobloch kryst. noch vor diesem ein Doppelsalz $K_4Li_2(SO_4)_3$ (Rammelsberg, P. A. **66**. 79; Schabus, J. **1854**. 323). Optische Refraktion der verd. Lsg. eines Doppelsalzes der letztgenannten Zusammensetzung: $\mu = 0,275$, Molekularrefraktion (μ.M) 126,3 (Doumer, C. r. **110**. 139).

$NaLiSO_4$, hexagonal (Traube l. c.).

$Na_3Li(SO_4)_2 + 6H_2O$ } theils farblose, theils trübe, rhomboëdrische
$Na_4Li_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ } Kryst.

$Na_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$, sehr kleine Kryst. von der Form des Lithiumsulfats (Rammelsberg l. c.; siehe auch Mitscherlich, P. A. **58**. 470).

Saures, halbgesättigtes Lithiumsulfat $LiHSO_4$. C. Schultz erhielt diese Verbindung in säulenförmigen Kryst. aus der Lsg. von Li_2SO_4 in H_2SO_4, SG. 1,6 bis 1,7; S. 160°. Nach Lescoeur (Bl. [N. S.] **24**. 516; Ch. C. **1876**. 35) entsteht das saure Salz nur bei Anwendung des Monohydrats von H_2SO_4 in zerfliesslichen Kryst. vom S. 120°. Das mit H_2SO_4 abgedampfte neutrale Salz enthält auch nach dem Glühen noch H_2SO_4; aus der wässerigen Lsg. dieses H_2SO_4-haltigen Salzes kryst. indessen das neutrale Salz (Arfvedson, Schw. **22**. 93; A. ch. **10**. 82; Schw. **34**. 214).

Uebersaures Lithiumsulfat $LiH_3(SO_4)_2$ stellte Schultz durch Auflösen von Li_2SO_4 in etwa 4 Thln. Vitriolöl dar (Dissert. **1868**. 18; P. A. **133**. 137; J. **1868**. 154).

Kobbe (Ph. Z. **34**. 312) konnte ein saures Sulfat nicht erhalten.

Lithiumthiosulfat $Li_2S_2O_3 + 3H_2O$ entsteht durch Wechselzersetzung zwischen Baryumthiosulfat und Lithiumsulfat. Scheidet sich aus der Lsg. beim Verdunsten im Vakuum neben H_2SO_4 in farblosen, sehr zerfliesslichen Kryst. aus, die auch in Alk. lösl. Beim Erhitzen des Salzes entweicht zuerst H_2O, dann S, der Rückstand enthält Li_2SO_4 und Li_2S (Fock und Klüss, B. **22**. 3099).

Lithiumdithionat $Li_2S_2O_6 + 2H_2O$. Aus Baryumdithionat und Li_2SO_4 dargestellt. Rhombisch krystallisirend, isomorph mit dem entsprechenden Na-Salz (Rammelsberg, P. A. **128**. 322; über die optischen Eigenschaften siehe Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] **9**. 675). SG. 2,158. Hygroskopisch, in H_2O llösl., im Wasserbade Krystallwasser verlierend; beim Glühen bleibt Li_2SO_4 (Rammelsberg, P. A. **128**. 311; J. **1865**. 167; **1866**. 157).

Lithium und Stickstoff.

Lithiumamid $LiNH_2$ wird nach Titherley (Ch. N. 69. 143; Ch. C. 1894. [1] 819) auf dieselbe Weise wie Kaliumamid erhalten. Weisse, krystallinische Masse.

Lithiumnitrid. Beim Erhitzen von Li im N-Strom auf Rothglut beobachtete Ouvrard (C. r. 114. 120; Ch. C. 1892. [1] 374) die Bildung einer schwarzen schwammigen Masse, die mit H_2O wenig H, aber viel NH_3 entwickelt. Beim Erhitzen im H-Strom entsteht ebenfalls NH_3. Die Gewichtszunahme des angewandten Li betrug 50 bis 51% (die Formel NLi_3 verlangt eine Gewichtszunahme von 67%).

Lithiumnitrit $LiNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$; MG. 61,92; 100 Thle. enthalten 11,33 Li, 22,63 N, 51,55 O, 14,49 H_2O. Aus $AgNO_2$ und LiCl durch doppelte Umsetzung gebildet. Schwach alkalisch reagirende Krystallmasse, in H_2O und Alk. llösl., an der Luft zerfliesslich (J. Lang, P. A. 118. 285; J. 1862. 99).

Lithiumnitrat $LiNO_3$; MG. 68,90; 100 Thle. enthalten 10,18 Li, 20,33 N, 69,49 O. Aus der Säure und Li_2CO_3 oder LiOH. Kryst. H_2O-frei, dem $NaNO_3$ isomorph, SG. 2,442 (Troost) bei 15°, 2,334 bei 17,5° (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67). Unterhalb 10° scheiden sich aus der Lsg. zerfliessliche Nadeln mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ab (Troost, A. ch. [3] 51. 103; J. 1856. 328; 1857. 140). Geschmack salpeterähnlich, aber stechend. In der Hitze schmilzt es zu einer klaren Flüss. Löslichkeit bei:

0	20	40	70	100	110°	
48,3	75,7	169,4	196,1	227,3	256,4	$LiNO_3$

(Kremers, P. A. 99. 47; J. 1856. 275).

$LiNO_3$ bildet leicht übersättigte Lsgn. In denselben wird selbst durch Kryst. keine Krystallisation hervorgerufen, dagegen erstarrt zuweilen beim Erkalten auf +1° die ganze Lsg. unter Erwärmung bis zu 27° (Kremers, P. A. 92. 520; J. 1854. 324). Unterhalb 10° besteht vielleicht eine Hydratverbindung in der übersättigten Lsg., $LiNO_3$ würde sich dann ähnlich verhalten wie $NaNO_3$.

$LiNO_3 + 3H_2O$ konnte Dott (Pharm. J. Trans. 53. 215; Ch. C. 1893. [2] 794) aus der Lsg. bei 18° in langen Prismen erhalten. Hydrate mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die angegeben werden, hat Dott nicht aufgefunden. SG. der Lsgn., welche auf 100 Thle. H_2O:

12,7	14,2	26,4	41,8	54,8	57,5	77,4	79,4	Thle. $LiNO_3$ enthalten
1,069	1,077	1,134	1,197	1,245	1,255	1,315	1,319	

(Kremers, P. A. 114. 45; J. 1861. 61; siehe daselbst auch Aenderungen des Volumens der Lsgn. mit der T.)

Sied. der ges. Lsg. über 200° (Kremers, P. A. 99. 43). Optische Refraktion der verd. Lsg. $\mu = 0{,}290$, Molekularrefraktion $(\mu . M) = 20{,}1$ (Doumer, C. r. 110. 41). In 200 Thln. Salpetersäurehydrat lösl. (Schultz, Z. [2] 5. 531: J. 1869. 229). Auch in starkem Alk. lösl. (Gmelin, Gilb. 62. 399; 64. 371; Schw. 30. 173; Rammelsberg).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +111610 cal., aus $Li + O + Na_2 = +113620$ cal., der Lsg. aus $Li_2 + O + N_2O_5$ (gelöst) $= +194010$ cal. Lösungswärme +300 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 199. 227).

Lithium und Phosphor.

Phosphorlithium. Die beiden Elemente vereinigen sich zu einer braunen Verbindung, die mit H_2O entzündlichen H entwickelt (Troost).

Lithiumhypophosphit $LiH_2PO_2 + H_2O$, durch doppelte Umsetzung (z. B. aus dem Ba-Salz) gebildet. Aus der stark konz. Lsg. kryst. farblose, durchsichtige Kryst. des monoklinen Systems. Verwittert neben H_2SO_4 unter Verlust von einem Drittel des Krystallwassers; bei 200° wasserfrei. Bei stärkerem Erhitzen entweichen H und selbstentzündlicher PH_3, im Rückstand bleiben 2 Mol. Lithiumpyrophosphat $Li_4P_2O_7$ und 1 Mol. Lithiummetaphosphat $LiPO_3$. Durch Abdampfen mit HNO_3 und Glühen wird fast nur $LiPO_3$ gebildet (Rammelsberg, A. B. **1872**. 416).

Lithiumphosphite. Aus der mit Li_2O bis zur Färbung von Methylorange ges. Lsg. kryst. sehr llösl., kleine Kryst. von LiH_2PO_3, die bei 100° beständig sind; bei stärkerem Erhitzen geht die Verbindung in Lithiumpyrophosphit $Li_2H_2P_2O_5$, das ebenfalls in H_2O llösl., über (Amat, A. ch. [6] **24**. 309, 352).

Lithiumhypophosphat. In einer Lsg. von Li_2CO_3 erzeugt Unterphosphorsäure einen krystallinischen Niederschlag, der in H_2O sehr schwer, leicht aber in überschüssiger Säure lösl. ist (Salzer, A. **194**. 32).

Lithiumorthophosphate. Neutrales Phosphat $Li_3PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$; MG. 124,81; 100 Thle. enthalten 16,85 Li, 24,81 P, 51,15 O, 7,19 H_2O. Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von H_3PO_4 auf Li_2CO_3 und andere Li-Salze (z. B. Lithiumacetat, -sulfat). — 2. Durch doppelte Umsetzung zwischen Li-Salzen (am besten LiCl oder Lithiumacetat) und Natrium- oder Ammoniumphosphat (Rammelsberg).

Na_2HPO_4 reagirt mit Li_2SO_4 nach: $2Na_2HPO_4 + 3Li_2SO_4 = 2Li_3PO_4 + H_2SO_4 + 2Na_2SO_4$ (Mayer, A. **98**. 193; J. pr. **69**. 14; J. **1856**. 330). Aus der Lsg. scheidet sich Li_3PO_4 in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen schneller als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Beim Zufügen von NH_3 oder Natron entsteht ein weiterer Niederschlag. Da Li_3PO_4 in NH_4-Salzlsgn. etwas lösl. ist, empfiehlt es sich, bei der Darstellung dieses Salzes die Lsg. von Na_2HPO_4 mit $LiSO_4$ zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand, falls er noch etwas Säure enthält, mit wenig Natronlauge zu neutralisiren und NH_3-Flüss. (in der Li_3PO_4 noch schwerer lösl. als in H_2O) zuzufügen. Wird statt Natronlauge Na_2CO_3 verwendet, so ist dem erhaltenen Li_3PO_4 Lithiumkarbonat beigemischt (siehe auch Gmelin-Kraut II. **1**. 242; Graham-Otto III. **1884**. 462). — Das gefällte Salz ist ein weisses, schweres Krystallpulver, das durch Abdampfen erhaltene amorph. Ouvrard (C. r. **110**. 1333) erhielt durch Fällung mit Kaliumphosphat deutliche rhombische Kryst. Nach de Schulten (Bl. [3] **1**. 479)

lässt sich Li_3PO_4 mit LiCl leicht zusammenschmelzen; **aus der Lsg.** der erstarrten Masse scheiden sich Tafeln des rhombischen Systems ab, deren SG. bei 15° 2,41. Sie sind selbst in Weissglut unschmelzbar und lösen sich leicht in Säuren, selbst Essigsäure. Das durch Fällung erhaltene Pulver verliert bei 100° das Krystallwasser und löst sich in 2539 Thln. reinem, in 3920 Thln. NH_3-haltigem H_2O, leicht in Säuren (W. Mayer l. c.).

$4Li_3PO_4 + H_2O$ erwähnt Rammelsberg, aus H_3PO_4 und Lithiumacetat erhalten (P. A. [2] 16. 694; B. 15. 2228).

Nach Angaben von Berzelius (P. A. 4. 245; Lehrb. 3. Aufl. 4. 192) bleibt beim Verdampfen der mit Na_2HPO_4 versetzten Lsg. eines Li-Salzes und Extrahiren des Rückstandes mit H_2O ein Doppelsalz $Na_2Li_2P_2O_7$ als weisses Pulver. Rammelsberg fand (P. A. 66. 86; Berz. J. 26. 219; P. A. 102. 441), dass die durch Vermischen der Lsgn. von LiCl mit glasiger H_3PO_4 und Na_2CO_3 oder von Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 und darauffolgendes Abdampfen erhaltenen Rückstände wechselnden Gehalt an Na und Li besitzen; demnach wären diese Produkte als isomorphe Mischungen von Li_3PO_4 und Na_3PO_4 aufzufassen. Mayer (l. c.) und Fresenius (Fr. 1. 42; J. 1861. 842) konnten Na-haltiges Lithiumorthophosphat nicht erhalten. Dagegen ist von Nahnsen und Cuno (A. 182. 165) nachgewiesen worden, dass Natrium- und auch Kaliumpyrophosphatlsg. mit LiCl Na- resp. K-haltige Niederschläge geben, die als Doppelsalze angesehen werden können; einige enthalten vielleicht Lithiumpyrophosphat beigemengt. Es wurden die folgenden Produkte erhalten:

$Li_8Na_{12}O_{20}(P_2O_3)_5 + nH_2O$	aus 1 LiCl	und	2 $Na_4O_2O_7$
$Li_2Na_2O_4P_2O_3$	„ 1 „	„	1 „
$Li_3NaO_4P_2O_3 + nH_2O$	„ 2 „	„	1 „
$Li_{10}Na_2O_{12}(P_2O_3)_3 + nH_2O$	„ 5 „	„	1 „
$Li_3KO_4P_2O_3 + nH_2O$	„ 1 „	„	1 $K_4P_2O_7$.

5 Mol. LiCl und 1 Mol. $K_4P_2O_7$ ergaben krystallinische Krusten, deren Zusammensetzung wegen einer Beimengung von Metaphosphat nicht bestimmt werden konnte. Ouvrard (l. c.) gibt ein Doppelsalz Li_2NaPO_4, in Prismen krystallisirend an, das aus Natriumpyro- und -orthophosphat mit Li_2CO_3, Li_3PO_4 oder LiCl erhalten wurde.

Saures Lithiumphosphat LiH_2PO_4 entsteht, wenn man Li_3PO_4 in einer starken Säure löst, den Ueberschuss der Säure verdampft, den Rückstand löst und krystallisiren lässt; ferner, wenn Li_2CO_3 in überschüssiger H_3PO_4 gelöst und die von dem ausgefällten Li_3PO_4 getrennte Flüss. eingedampft wird, auch aus einer Lsg. von Lithiumacetat beim Vermischen mit H_3PO_4 und Eindampfen. Zerfliessliche Kryst. von saurer Reaktion, die erst bei 200° 1 Mol. H_2O verlieren (wobei $Li_2H_2P_2O_7$ zurückbleibt); bei Glühhitze schmilzt es zu einem klaren, in H_2O lösl. Glase von Metaphosphat (Rammelsberg, P. A. [2] 16. 694; B. 15. 2228).

$H_5LiP_2O_8 + H_2O$ und **$Li_3PO_4 + 2Li_2HPO_4$** (mit 1 oder 2 Mol. H_2O) erhielt Rammelsberg aus der Mutterlauge des vorigen; das erstere bei Anwendung eines Ueberschusses von H_3PO_4.

$Li_3PO_4 + Li_2HPO_4$ erhielt Rammelsberg aus LiH_2PO_4 und Na_2CO_3.

Lithiumpyrophosphate. $Li_4P_2O_7 + 2H_2O$. Die Lsg. von $Na_4P_2O_7$ wird mit LiCl gefällt und der Niederschlag in Essigsäure gelöst; ein Zusatz von Alk. bewirkt dann Abscheidung des genannten Salzes (Rammelsberg, A. B. 1883. 18).

$Li_2H_2P_2O_7$ s. oben bei LiH_2PO_4.

$Li_3NaP_2O_7$ scheidet sich beim Vermischen von Natriummetaphosphatlsg. mit Li_2CO_3 oder LiCl in kleinen, wahrscheinlich monoklinen Prismen ab (Ouvrard l. c.).

Lithiummetaphosphate. Die beim Schmelzen von LiH_2PO_4 entstehende, glasige Masse ist von Tammann (J. pr. [2] 45. 417) untersucht worden. Wahrscheinlich enthält sie, wie die Schmelze von NaH_2PO_4, mehrere Metaphosphate. Beim langsamen Entwässern von LiH_2PO_4 erhielt Tammann ein krystallinisches, in H_2O unlösl. Produkt; dasselbe sonderte sich beim allmählichen Abkühlen von der Schmelze, zum Theil in deutlichen, säulenförmigen Kryst.

Aus diesem unlösl. Metaphosphat bilden sich bei der Einwirkung von Alkalichloridlsgn. folgende Doppelsalze: $Li(NH_4)_2(PO_3)_3 + 4H_2O$, $LiK_2(PO_3)_3 + 2H_2O$, $LiNa_2(PO_3)_3 + 3H_2O$; das Na-Salz entsteht nur mittelst NaBr.

$Li(NH_4)_2(PO_3)_3 + 4H_2O$ ist in H_2O kaum lösl.

$LiNa_2(PO_3)_3 + 3H_2O$ gleicht im chemischen Verhalten dem Ditetranatriumhexametaphosphat, ist also nebst den anderen vielleicht ein Salz dieser Säure.

Die von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. 1893. [1] 815) dargestellte Amidophosphorsäure $PO(OH)_2NH_2$ bildet das saure Li-Salz $PO(OH)(OLi)NH_2$.

Lithium und Arsen.

Neutrales Lithiumarseniat $Li_3AsO_4 + 1/2 H_2O$ fällt aus der mit Li_2CO_3 neutralisirten Lsg. von H_3AsO_4 bei Zusatz von NH_3 als weisser, pulveriger Niederschlag. Schmilzt mit LiCl zusammen und kryst. daraus in kleinen, dem Phosphat ähnlichen Kryst. vom SG. 3,07 bei 15° (de Schulten, Bl. [3] 1. 479; Ch. C. 1889. [1] 806).

Saures Lithiumarseniat $LiH_2AsO_4 + 1 1/2 H_2O$ kryst. aus der Lsg. des vorigen in H_3AsO_4 in rhombischen Prismen, die durch H_2O in die Säure und das vorige Salz zerlegt werden (Rammelsberg, Fr. 1. 413).

Von Lithiumsulfarseniten ist $LiAsS_2 + As_2S_2$ bemerkenswerth (Wurtz, Dictionnaire de chim. 1. 407), die übrigen sind den K-Salzen analog. Das Gleiche gilt von den Lithiumsulfarseniaten.

Lithium und Antimon.

Lithiumantimoniat $LiSbO_3$ wird aus der Lsg. von LiFl durch $KSbO_3$ als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, der in heissem H_2O llösl ist.

$LiSbO_3 + 3H_2O$ wird von Beilstein und Bläse (B. 22. 530c) beschrieben (v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 683).

Lithiummetantimoniat wird aus einer Li-Salzlsg. durch Kaliummetantimoniat gefällt.

$SbFl_3, LiFl + LiFl$ entsteht beim Vermischen der heissges. Lsgn. von Sb_2O_3 und Li_2CO_3 in HFl, kryst. schwierig und ist in 20 Thln. H_2O lösl.

$SbFl_3, LiFl$ kryst. aus dem Gemisch der Lsgn. beider Komponenten in sechsseitigen Tafeln, ebenso mit LiCl das Doppelsalz $SbFl_3, LiCl$. Beide ohne Zersetzung in H_2O lösl. (Stein, Ch. Z. 13. 357; Ch. C. 1889. [1] 533).

Lithium und Kohlenstoff.

Lithiumkarbonat Li_2CO_3; 100 Thle. enthalten 10,49 Li, 17,90 C, 71,61 O. Bildung und Darstellung. LiOH nimmt an der Luft CO_2 auf und wird undurchsichtig (Gmelin). Aus Li-Salzlsgn. fällen die lösl. Karbonate Li_2CO_3. Berzelius stellte es dar durch Fällen der Lsg. von Li_2SO_4 mit Baryumacetat, Filtriren, Abdampfen und Glühen des Lithiumacetats. Am reinsten erhält man es, wenn man die Lsg. von LiCl in überschüssiges, in konz. NH_3-Flüss. gelöstes Ammoniumkarbonat giesst und im Wasserbade erh., bis sich NH_3 entwickelt; es fällt dann die Hälfte des Lithions als Li_2CO_3 in Form eines körnigen Pulvers nieder (in der Kälte wird nur ein Drittel als Gallerte gefällt). Der Niederschlag wird mit NH_3-Flüss. gewaschen (Stas). Zur eventuellen Reinigung löst man das Salz in H_2O unter Einleiten von CO_2 und erh.; es fällt dann krystallinisch nieder und ist bei 200° zu trocknen (Troost, Stas). Die Fällung mit fixen Alkalikarbonaten ist zu widerrathen, weil der Niederschlag hartnäckig Alkali zurückhält (Troost). Ueber eine Methode zur Reindarstellung siehe auch Stolba (Ch. C. 1882. 150).

Eigenschaften. Weisses Pulver oder (beim Kochen der CO_2-haltigen Lsg. ausgeschiedene) Krystallkrusten. Arfvedson beobachtete kleine, schwach verwitternde Säulen, Kralowansky (Schw. 54. 230, 346) perlglänzende Würfel. SG. 2,111 bezogen auf H_2O von 17,5° (Kremers, P. A. 99. 443; J. 1857. 67), bei 0° 2,111, beim S. 1,787 (Quincke, P. A. 138. 141; J. 1869. 35). In dunkler Glühhitze zu einer durchsichtigen Flüss. schmelzend, erstarrt beim Erkalten schmelzartig oder krystallinisch (Hermann, P. A. 15. 480). Löslichkeit in H_2O bei:

0	10	20	50	75	100	102°
1,539	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728	0,796

(Bebat, Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. 1884. [1] 591; B. 17. 406c). Einzelne Bestimmungen: bei 15° 1,4787, bei 100° 0,7162 (Draper, Ch. N. 55. 169; Ch. C. 1887. 562; B. 20. 361c). Löslichkeit einer durch Sättigung in der Kälte bereiteten Lsg. bei 15° 1,89 (?), SG. der Lsg. 1,0188; Löslichkeit der siedend ges. Lsg. bei 15° 0,719, SG. der Lsg. 1,0074 (Flückiger, A. Ph. [3] 25. 509; Ch. C. 1887. 977; A. Ph.

[3] 26. 543). Frühere Bestimmungen siehe in Gmelin-Kraut II. 1, 241. In Alk. unlösl. (Gmelin). Optische Refraktion der verd. Lsg. $\mu = 0{,}577$, Molekularrefraktion $(\mu . M) = 42{,}7$ (Doumer, C. r. 110. 41). Beim Erhitzen des Salzes, schon beim Kochen der Lsg. entweicht CO_2, aber nicht mehr als ca. 83% (Troost; Flückiger). Flüchtigkeit, die von NaCl = 1 gesetzt, 0,114 (Bunsen). Beim Glühen mit Kohle wird es in Li_2O verwandelt. Gibt CO_2 an Baryt und Kalk ab, zersetzt beim Kochen die NH_4-Salze und fällt die Metallsalze (Vauquelin, A. ch. 7. 284).

Nach Flückiger bildet Li_2CO_3 mit Li_2O eine krystallisirbare Verbindung (basisches Lithiumkarbonat).

In CO_2-haltigem H_2O löst sich Li_2CO_3 reichlicher als in reinem (Löslichkeit steigt bis 5,25, Troost). Aus der Lsg. setzt sich indessen beim freiwilligen Verdunsten oder Eindampfen das neutrale Salz ab (Gmelin; Rammelsberg; Flückiger). Findet in der Medizin Verwendung (Lösungsmittel für Harnsäure).

Lithiumsulfokarbonat Li_2CS_3. Bildung wie bei K_2CS_3. Pomeranzengelbe Lsg., die zu einer hygroskopischen, in H_2O und Alk. lösl. Salzmasse eintrocknet (Berzelius).

Lithiumrhodanid kryst. in sehr zerfliesslichen Blättern.

Lithium und Silicium.

Li bildet mit SiO_2 drei gut krystallisirende Silikate. Sie können beim Zusammenschmelzen von Li_2O mit SiO_2 erhalten werden, messbare Kryst. entstehen aber nur, wenn man LiCl mit SiO_2 schmelzt, wobei ersteres zunächst theilweise in Li_2O übergehen muss. Es entstehen dann nach einander: $Li_2O . 5SiO_2$, $Li_2O . SiO_2$ und $2Li_2O . SiO_2$. Das letzte Silikat besitzt die Krystallform des Olivins, ist durchscheinend und farblos, gibt an kochendes H_2O LiOH ab. Es entsteht auch beim Glühen von Li_2CO_3 mit SiO_2 (Yorke, Phil. Mag. [4] 14. 476; J. 1857. 161).

Li_2O, SiO_2 kryst. wie Hypersthen und wird, wie auch das vorige, von Säuren angegriffen.

$Li_2O, 5SiO_2$ wird von Säuren nicht verändert.

Alle Lithiumsilikate sind schwer schmelzbar; bei sehr hoher T. werden sie dünnflüssig (Hautefeuille und Margottet, C. r. 93. 686; J. 1881. 1381).

Li_2CO_3, Na_2CO_3 und SiO_2 lassen sich in bestimmten Verhältnissen zu klaren Gläsern zusammenschmelzen (siehe Gmelin-Kraut II. 1. 793).

Lithiumsiliciumfluorid $Li_2SiFl_6 + 2H_2O$. Li_2CO_3 wird in einem geringen Ueberschuss von H_2SiFl_6 gelöst, verdampft, der Rückstand in H_2O gelöst und das Filtr. zur Krystallisation gebracht. Statt Li_2CO_3 kann man auch Lithiumacetat anwenden (Stolba). Kurz prismatische, glänzende Kryst. des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] 15. 241). SG. 2,33 bei 12° (Stolba), 2,244 (Topsoë). An der Luft verliert es H_2O und wird undurchsichtig, bei 100° entweicht alles Krystallwasser. SG. des H_2O-freien Salzes 2,88 bei 12°. Löslichkeit bei 17° 73

(Marignac), in kaltem H_2O 52,6 (Stolba); die Lsg. reagirt stark sauer. Auch in wässerigem Alk. lösl. (Stolba, J. pr. **91**. 456; J. **1864**. 213; Fr. **3**. 311). Beim Erhitzen entweicht noch unterhalb Glühhitze $SiFl_4$, bei Gegenwart von H_2O H_2SiFl_6.

$Li_2SiFl_6 + 4H_2O$ zerfällt bei 100°. Bildungswärme: $SiFl_4$ (Gas) + 2LiFl (unlösl.) = Li_2SiFl_6 (gelöst) = + 27000 cal. Lösungswärme vom wasserfreien Li_2SiFl_6 + 1840 cal. Neutralisatioswärme von H_2SiFl_6 (gelöst) + 2LiOH (gelöst) = + 28600 cal. (Truchot, C. r. **98**. 1330; Ch. C. **1884**. 549).

Lithium und Zinn.

Lithiumstannibromid $SnBr_4, 2LiBr + 6H_2O$. Darstellung und Eigenschaften wie bei der entsprechenden Na-Verbindung (Letteur, C. r. **113**. 540; B. **24**. 893c).

Lithiumstannifluorid $SnFl_4, 2LiFl + 2H_2O$, aus den Lsgn. der Komponenten erhalten. Krystallische Krusten, seltener Kryst., wahrscheinlich des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] **15**. 242; J. **1859**. 111).

Lithiumlegirungen.

Li schmilzt mit K und Na zusammen; auch beim Einwirken von K- oder Na-Metall auf LiCl entstehen Legirungen. Die Legirung mit Na sinkt im Steinöl unter; in H_2O löst sich zuerst Na (Troost).

Schellbach.

Rubidium.

Rb; AG. 85,2; W. 1.

Geschichtliches. Von Bunsen und Kirchhoff 1861 bei Gelegenheit spectralanalytischer Untersuchungen entdeckt (A. B. **1861**. 273; J. **1861**. 173).

Vorkommen. Weit verbreitet, aber stets nur in ganz geringen Mengen und neben K und Na, gewöhnlich auch Li und Cs vorkommend. Rb-haltig sind die folgenden Mineralien und Gesteine: Lepidolith von Rozena (bis 0,54 Rb_2O, 0,0014 Cs_2O; Schrötter, A. W. **50**. [2] 268), Leucit vom Vesuv, Andernach etc. mit 0,9 Rb und Cs (Smith, Am. [2] **49**. 335; Ch. C. **1870**. 376), Lithionglimmer von Zinnwald (0,83 Rb_2O), Petalit von Utö, Triphyllin (mit viel Cs) (Bunsen, Ch. N. **1861**. 163; J. **1861**. 1032), Orthoklas von Karlsbad (ohne Cs) (Erdmann, J. pr. **86**. 448; J. **1862**. 734); Melaphyr von Kreuznach etc., Carnallit von Stassfurt (Erdmann, J. pr. **86**. 377; J. **1862**. 767). Der Rb-Gehalt in letzterem beträgt nach Feit und Kubierschky (Ch. Z. **16**. 335) 0,025 bis 0,030%. (Siehe auch Gmelin-Kraut II. 1. 112). Sehr viele Soolquellen enthalten RbCl, fast immer mit CsCl zusammen: Dürkheim, Aussee (Schrötter, A. W. **44**. 268; J. **1861**. 181), Baden-Baden, Bourbonne les Bains (in 1 l 18,7 mg RbCl und 32,5 mg CsCl), Burtscheid (J. pr. **85**. 113; J. **1862**. 811) etc. (siehe Gmelin-Kraut l. c. **113**). Auch Seewasser und Seetang enthalten Rb und Cs (Sonstadt, Ch. N. **22**. 25, 44; J. **1870**. 337), die Borsäurefumarolen Rb_2SO_4 (A. W. Hofmann, W. J. **1863**. 354).

Findet sich auch in der Ackerkrume und wird von vielen Pflanzen aufgenommen, z. B. Tabak, Eiche, Kaffee, Thee, Zuckerrübe. Das Rb der letzteren reichert sich in dem aus Rübenmelasse dargestellten Aschensalz (Salins) und der daraus bereiteten Pottasche an. Die Salpetermutterlaugen enthalten beträchtliche Mengen Rb, wenn der Salpeter unter Anwendung von KCl aus Rübenasche dargestellt wurde (siehe auch Gmelin-Kraut l. c.).

Darstellung von Rb- und Cs-Verbindungen. Die an Rb (und Cs) reicheren und in grösseren Mengen zugänglichen Materialien sind: die Salzrückstände, welche bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Li-Verbindungen zurückbleiben (enthaltend NaCl, KCl, RbCl, ver-

hältnissmässig wenig CsCl, LiCl, Spuren $SrCl_2$); die Soolmutterlauge von Dürkheim oder Nauheim, ferner Pottasche, die Salpetermutterlauge, wenn bei der Darstellung des Salpeters die Aschensalze von der Rübenmelasse oder KCl aus Stassfurter Carnallit verwandt wurden. Nach Feit und Kubierschky (Ch. Z. **16.** 335; Ch. C. **1892.** [1] 585), sowie Erdmann (A. Ph. 232. 3; Ch. C. **1894.** [1] 668) ist auch Carnallit selbst als Ausgangsmaterial verwendbar.

Trennung des Cs und Rb von den anderen Alkalimetallen. Die Methode von Bunsen (A. **122.** 347; J. **1862.** 118; A. **125.** 367; J. **1863.** 195) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Pt-Doppelsalze von Rb, Cs, K und Na. Natriumplatinchlorid ist in H_2O llösl. Die Löslichkeit der Platinchloriddoppelsalze bei den anderen Alkalimetallen ist bei verschiedenen T.:

T.	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz	T.	K-Salz	Rb-Salz	Cs-Salz
0°	0,74	0,134	0,024	60°	2,64	0,253	0,213
10	0,90	0,154	0,050	70	3,19	0,329	0,251
20	1,12	0,141	0,079	80	3,79	0,417	0,291
30	1,41	0,145	0,110	90	4,45	0,521	0,332
40	1,76	0,166	0,142	100	5,13	0,634	0,377
50	2,17	0,203	0,177				

Bei der Fällung von K-, Rb- und Cs-haltigen Salzlsgn. mit $PtCl_4$ werden nun, auch wenn man eine zur Fällung des Rb und Cs nicht ausreichende Menge $PtCl_4$ anwendet, stets K-haltige Niederschläge erhalten. Kocht man aber die Niederschläge längere Zeit mit der Salzlsg., so setzt sich K_2PtCl_6 mit RbCl und CsCl in Rb_2PtCl_6 und Cs_2PtCl_6 und gelöst bleibendes KCl um. Die Doppelsalze werden nach dem Abfiltriren durch Erhitzen im H-Strom in RbCl und CsCl, sowie Pt-Metall zerlegt.

Auf dieser Grundlage beruhen mehrere Methoden, Rb und Cs zu trennen. Man verfährt nach Bunsen (bei der Darstellung aus Lepidolithrückständen) folgendermassen: 1 kg Rückstände werden in 2,5 kg H_2O gelöst und mit einer kalten Lsg. von 30 g Pt in Königswasser gefällt, wodurch ein Theil des vorhandenen Rb, Cs und K abgeschieden wird. Der Niederschlag wird von der Salzlsg. abgegossen und oftmals mit H_2O ausgekocht, bis die Farbe der Auszüge von Gelbroth in Hellgelb übergegangen ist. Die zum Auskochen benutzten Wässer werden in die vom Niederschlag dekantirte Salzlsg. gegossen; es entsteht dadurch eine zweite Fällung von Platindoppelsalzen, die wie die erste behandelt wird etc. Die ausgekochten Niederschläge werden nun vereinigt und durch Erhitzen im H-Strom in die Chloride übergeführt. Diese werden so oft der beschriebenen Behandlung unterworfen, bis das Spektroskop in dem Niederschlage kein K mehr anzeigt. (Modifikation von Lefebvre, C. r. 55. 430; J. **1862.** 117). Schrötter (J. pr. **93.** 2075; J. **1864.** 186) fällt mit einer kaltges. Lsg. von H_2PtCl_6 und dampft ein, bis KCl auskryst. (dabei setzt sich K_2PtCl_6 mit dem noch in der Lsg. befindlichen RbCl und CsCl um). Ganz K-frei wird der Niederschlag auch hierbei nicht erhalten, da K_2PtCl_6 in KCl-Lsg. schwerer lösl. ist als in H_2O. Heintz (J. pr. **87.** 310) fällt die

kochend-heisse, verd. Salzlsg. unvollständig mit $PtCl_4$, erh. die Flüss. **4 bis 6 Stunden im Dampfbade** unter Ersetzung des verdampfenden **H_2O und dampft dann bis fast** zur Trockne ein; aus dem Rückstand **zieht man mit der gerade** erforderlichen Menge H_2O die Chloride aus. **Ist der Auszug** des **Niederschlages** mit kochendem H_2O rothgelb ge**färbt so enthält der Niederschlag** K; in diesem Falle ist aber in der **Mutterlauge kaum** noch Rb und Cs enthalten. In ähnlicher Weise be**handelt** Heintz Nauheimer Mutterlauge (A. **134.** 129; J. **1865.** 169). **In den Abfalllaugen von** der Verarbeitung des Carnallits auf KCl **reichern sich Rb** (auch Cs) **an** und scheiden sich beim Konzentriren als **Doppelverbindungen mit $MgCl_2$**, die Rb- und Cs-Carnallite, $RbCl, MgCl_2 + 6H_2O$ und $CsCl, MgCl_2 + 6H_2O$, die in $MgCl_2$-Lsg. schwerlösl. sind, **ab. Durch mehrfach wiederholte** fraktionirte Krystallisation wird ein Rb-reicher (auch das Cs enthaltender) Carnallit gewonnen, aus dessen Lsg. mittelst $SnCl_4$ Rb und Cs gefällt und nach einer der unten angegebenen Methoden von einander getrennt werden (Feit und Kubierschky, Ch. Z. **16.** 335; Ch. C. **1892.** [1] 585; Erdmann, A. Ph. **232.** 3; Ch. C. **1894.** [1] 668). Eine vollständigere Trennung des Rb von K wird nach Erdmann (l. c.) erzielt, indem man $RbJCl_4$ (s. dieses) bereitet, das in H_2O schwerlösl. ist und beim Erhitzen in RbCl übergeht. Auch wird empfohlen, Rb-Eisenalaun darzustellen. der durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren K-frei erhalten wird. Ueber die Verarbeitung des Dürkheimer Wasser auf CsCl und RbCl siehe Böttger (A. **128.** 243; J. pr. **91.** 126; J. **1864.** 188; Gmelin-Kraut II. 1. 115), der Mutterlauge von der Salpeterfabrikation siehe Lefebvre (C. r. **55.** 430; J. pr. **88.** 84; J. **1862.** 117); Pfeiffer (A. Ph. **150.** 97); Stolba (J. pr. **99.** 49; J. **1866.** 151).

Eine andere Methode der Abscheidung des Rb und Cs von K beruht auf der ungleichen Löslichkeit ihrer Alaune (nach der allgemeinen Formel $R_2Al_2[SO_4]_4 + 24H_2O$ zusammengesetzt). Die Löslichkeit des Cäsiumalauns ist 0,619, des Rubidiumalauns 2,27, des Kaliumalauns 13,5 bei 17° (Redtenbacher, J. pr. **94.** 442; J. **1865.** 704; siehe auch Godeffroy, A. **181.** 176). Nach Setterberg sind die Alaune von Rb und Cs in der Lsg. von Kaliumalaun unlösl., so dass aus einer Lsg. aller drei Alaune bei einer bestimmten Konzentration und T. (20° Bé. und 45°) aller Rubidium- und Cäsiumalaun auskryst., während fast aller Kaliumalaun in Lsg. bleibt.

Trennung des Rb von Cs. In entsprechender Weise, wie mittelst $PtCl_4$ Rb und Cs zusammen von K getrennt werden, kann man auch Cs von Rb scheiden, da Cs_2PtCl_6 noch schwieriger in H_2O lösl. ist als Rb_2PtCl_6. Der Unterschied in der Löslichkeit beider Doppelverbindungen ist aber immerhin so gering, dass mit dieser Trennung stets ein beträchtlicher Cs-Verlust verbunden ist. Brauchbarer sind die folgenden Methoden:

1. Bei oftmaligem (20- bis 30maligem) Auskochen der Karbonate von Rb und Cs mit absolutem Alk. wird nach Bunsen (A. **122.** 353) nur Cäsiumkarbonat gelöst, doch scheint auch etwas Rb als Cäsiumrubidiumkarbonat in Lsg. zu gehen.

2. Die (aus den Sulfaten dargestellten) Hydroxyde werden durch Eindampfen mit Ammoniumkarbonat zum Theil in Karbonate über-

geführt; absoluter Alk. nimmt aus dem Gemenge nur CsOH auf, während Cs-haltiges Rubidiumkarbonat zurückbleibt. Das Verfahren ist etwa 5mal zu wiederholen (Bunsen).

3. Rubidiumbitartrat (aus Rubidiumkarbonat und dem doppelten Aequivalent Weinsäure) ist schwerer lösl. als Cäsiumbitartrat und kryst. deswegen aus der Lsg. beider zuerst. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Konzentriren Kryst. ab, welche Rb und Cs enthalten; nach deren Entfernung und weiterem Eindampfen erhält man ebensolche, aber Cs-reichere Krystallisationen, zuletzt Cäsiumbitartrat allein (Allen, J. pr. **88**. 81; siehe auch Lecocq de Boisbaudran, Bl. [2] **17**. 551). Bunsen verfährt ähnlich, zersetzt aber die Karbonate mit nur so viel Weinsäure, dass neutrales Cäsiumtartrat und Rubidiumbitartrat entstehen. Den beim Eindampfen der Lsg. erhaltenen Rückstand setzt man auf einem Filter feuchter Luft aus, wo alsdann das zerfliessliche Cäsiumtartrat abtropft, das Rubidiumbitartrat auf dem Filter bleibt.

4. Man führt die Rb- und Cs-Verbindungen in die Alaune über und trennt diese wie oben angegeben (Redtenbacher l. c., Wartha, J. pr. **99**. 90; J. **1866**. 191; Stolba, Ch. C. **1879**. 564; Setterberg, A. **211**. 100).

5. Die Lsgn. der Chloride, mit starker HCl angesäuert, geben mit $SnCl_4$ eine Fällung von $2CsCl, SnCl_4$. Da indessen auch die Doppelverbindungen von RbCl und NH_4Cl mit $SnCl_4$ in stark saurer Lsg. schwer lösl. sind, ausserdem beim Glühen der Niederschläge sich leicht CsCl verflüchtigt, so ist die Methode wenig empfehlenswerth (Sharples, Am. [2] **47**. 178; Z. [2] **5**. 407; siehe auch Stolba, D. **197**. 336; **198**. 225; J. **1866**. 151; J. **1870**. 307, 985; siehe auch Godeffroy, A. **181**. 176).

6. $SbCl_3$ fällt die salzsaure Lsg. der Cs-Salze unter Bildung des Doppelsalzes $SbCl_3, CsCl$, die Rb-Salze dagegen nicht (Godeffroy, B. **7**. 375; **8**. 9; A. **181**. 176). $SbCl_3, CsCl$ wird durch H_2O in CsCl und SbOCl zerlegt. Muthmann, B. **26**. 1019, 1425; Ch. C. **1893**. [2] **13**. 254) wendet bei der Reindarstellung von Rb-Salzen aus unreinem RbCl die Methoden 5 und 6 nach einander an.

Darstellung des Rb-Metalls. Durch Glühen von Rubidiumbitartrat mit Kohle und Dest. wie bei K (Bunsen, Setterberg, A. **211**. 100). Geschmolzenes RbCl wird durch den galvanischen Strom zerlegt, das am negativen Pol (Eisendraht) abgeschiedene Rb steigt an die Oberfläche und verbrennt mit röthlichem Lichte. Wird die Verbrennung verhindert, so löst sich das Metall in RbCl unter Bildung eines blauen Subchlorürs. Mg-Metall reduzirt sowohl Rb_2CO_3 als auch Rb(OH), aber bei etwas höherer T. als K_2CO_3; Rb scheidet sich als blanker Spiegel ab (Cl. Winkler, B. **23**. 51). Beketoff (Journ. d. russ. chem.-phys. Gesellsch. **1888**. 363; B. **21**. 424c) bewirkt die Reduktion von RbOH durch Al nach: $4RbOH + 2Al = Rb_2O, Al_2O_3 + 2Rb + 2H$. RbOH wird in eisernen Cylindern mit Al zur hellen Rothglut erh. und der sich entwickelnde Dampf in einen Glasbehälter geleitet, wo er sich zu glänzendem Metall verdichtet. Ausbeute 66% der theoretischen Menge.

Eigenschaften. Glänzendes silberweisses Metall, mit einem Stich ins Gelbliche. Bei —10° weich wie Wachs. S. 38,5°, verwandelt

sich schon unterhalb Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich ins Grünliche zeigt (Bunsen). SG. etwa 1,52. Das Metall verändert sich unter Petroleum schnell, man bewahrt es deswegen am besten in einer H-Atmosphäre auf (Setterberg l. c.). Das Rubidiumamalgam verhält sich dem Kaliumamalgam gegenüber stark elektropositiv (Bunsen).

Rb ist einwerthig. AG. nach den Bestimmungen von Bunsen (P. A. **113**. 339; **115**. 584; Fr. **1**. 136), Piccard (J. pr. **86**. 454; Fr. **1**. 519), Godeffroy (A. **181**. 189; J. **1876**. 226; Fr. **18**. 130), neu berechnet von Lothar-Meyer und Seubert (Atomgew. 1883) = 85,2 (bezogen auf H = 1). RbCl wurde in AgCl übergeführt und der Cl-Gehalt bestimmt.

Charakteristik der Verbindungen. Die Rb-Salze sind farblos (wenn nicht die Säure farbig), mit denen des K isomorph und leichter flüchtig als diese. Sie sind in H_2O meist lösl.; zu den schwer lösl. gehören: Rubidiumperchlorat, Rb_2SiFl_6, Rb_2PtCl_6, Rubidiumbitartrat, $RbCl, SnCl_4$. Silicowolframsäure (Silicoduodeciwolframsäure $SiW_{12}O_{42}H_8$) gibt einen weissen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure und Pikrinsäure einen gelben. Die Alaune $Rb_2Al_2(SO_4)_4$ und $Rb_2Fe_2(SO_4)_4$ sind in H_2O schwieriger lösl. als die Kaliumalaune. Die Salze färben die Flamme violett, das Spectrum zeigt zwei charakteristische Linien im Violett, Rb_α und Rb_β, zwei weniger intensive im äussersten Dunkelroth, jenseits der Fraunhofer'schen Linie A(Rb_δ und Rb_γ), eine fünfte (Rb_ε) im Orange, zahlreiche schwächere Linien in Orange, Gelb und Grün.

Rubidium und Sauerstoff.

Rubidiumoxyd Rb_2O; MG. 186,36; 100 Thle. enthalten 91,44 Rb, 8,56 O. Das Metall überzieht sich an der Luft mit einer blaugrauen Haut von Suboxyd, entzündet sich weit leichter als K und verbrennt wahrscheinlich zu einem Superoxyd. Beketoff (Bl. de l'Acad. de St. Petersb. [NS] **1**. 117; Ch. C. **1889**. [2] 245; Ch. C. **1890**. [1] 308) erhielt aus dem Verbrennungsprodukt beim Zusammenschmelzen mit Rb im Silbertiegel in einer N-Atmosphäre eine Masse, die mit H_2O kein Gas entwickelte, also wohl Rb_2O war. Bildungswärme: $Rb_2 + O = Rb_2O = +94900$ cal.

Rubidiumhydroxyd RbOH; MG. 102,16; 100 Thle. enthalten 83,40 Rb, 15,62 O, 0,98 H. Rb, auf H_2O geworfen, zersetzt dasselbe, der H entzündet sich. Man stellt das Hydrat durch Fällung der Lsg. von Rb_2SO_4 mit Barytwasser dar; die Lsg. wird in einer silbernen Schale verdampft. Graulichweisse, spröde Masse von splitterigem Bruch, ohne deutlich krystallisches Gefüge. Schmilzt noch unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich in der Bunsen'schen Gasflamme vollständig. Löst sich in H_2O unter starker Wärmeentwickelung zu einem Syrup, der alkalisch schmeckt und reagirt. An der Luft zerfliesslich, zieht CO_2 an. Auch in Alk. llösl. (Bunsen). Wärmetönung bei der Bildung aus $Rb_2 + O + H_2O = +164800$ cal., aus $Rb_2O + H_2O = +69900$ cal., aus $Rb + H_2O = +96400$ cal. (Beketoff, Journ. d. russ. chem.-phys.

Gesellsch. **1888**. 363, 1568; B. **21**. 424c). Gefrierpunktserniedrigung für 1 g RbOH in 100 g H_2O 0,360°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 36,9 (Raoult, C. r. **97**. 941; Ch. C. **1883**. 785).

Rubidium und Chlor.

Rubidiumchlorid RbCl; MG. 120,57; 100 Thle. enthalten 70,66 Rb, 29,34 Cl. Rb vereinigt sich mit Cl unter Feuererscheinung. Aus der mit HCl neutralisirten Lsg. von RbOH kryst. glasglänzende Würfel. Zur Darstellung empfiehlt Erdmann (A. Ph. **232**. 3; Ch. C. **1894**. [1] 668), Rubidiumeisenalaun mit gebranntem Marmor und NH_4Cl im Volhard'schen Gasofen zusammenzuschmelzen. Luftbeständig, beim Erhitzen dekrepitirend, schmilzt bei beginnender Glühhitze und verdampft in der Flamme vollständig. Flüchtigkeit in der Bunsen'schen Flamme, die von NaCl = 1 gesetzt, 2,183. SG. 2,20 (Clarke). Löslichkeit bei 1° 76,38, bei 7° 82,89. Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}176$, Molekularrefraktion $(\mu.M) = 21{,}3$ (Doumer, C. r. **110**. 41). RbCl kryst. mit den Chloriden vieler Schwermetalle zusammen. Dargestellt sind von Godeffroy (A. Ph. [3] **12**. 47; **9**. 343; B. **8**. 9; **11**. 344), Wheeler u. A. die folgenden:

$6RbCl,Fe_2Cl_6$, gelbrothe, rhombische Kryst., in H_2O sehr llösl., durch HCl gefällt. In Alk. und Ae. unlösl.; beim Kochen unter Ausscheidung von $Fe_2(OH)_6$ zersetzt. Viel beständiger als das entsprechende K-Salz.

$2AsCl_3,3RbCl$, hellgelb, hexagonal (rhomboëdrisch?). Beim Umkrystallisiren aus H_2O oder verd. Säuren entsteht die Oxychloridverbindung **$As_2O_3,RbCl$** (Wheeler, Sill. [3] **46**. 88; Ch. C. **1893**. [2] 560),

$SbCl_3,6RbCl$,

$7SbCl_3,16RbCl$,

$10SbCl_3,23RbCl$,

$3SbCl_3,5RbCl$ (Remsen), nach Wheeler zusammengesetzt:

$2SbCl_3,3RbCl$, hellgelbe Kryst.,

$SbCl_3,RbCl$, farblose, monokline Kryst.,

$2SbCl_3,RbCl + H_2O$, monoklin (Remsen und Saunders, Am. **14**. 152; Ch. C. **1892**. [1] 693; Wheeler, Sill. [3] **46**. 269),

$BiCl_3,6RbCl$,

$BiCl_3,3RbCl$, krystallinischer Niederschlag, wird durch H_2O in BiOCl und RbCl zersetzt,

$BiCl_3,RbCl + 4H_2O$ (Remsen l. c.),

$MgCl_2,RbCl + 6H_2O$ (Feit und Kubierschky, Ch. Z. **16**. 335),

$ZnCl_2,2RbCl$,

$CdCl_2,2RbCl$, nicht krystallisch; ist $CdCl_2$ im Ueberschuss, so kryst. **$(CdCl_2,RbCl)_6 + 3H_2O$** in seidenglänzenden, harten Nadeln. Aus der Mutterlauge kryst. Prismen von **$(CdCl_2,RbCl)_4 + H_2O$**,

$2PbCl_2,RbCl$, kleine, prismatische Kryst.,

$PbCl_2,2RbCl + 0{,}5H_2O$, farblose, dünne Prismen (Wells, Z. f. anorg. Ch. **4**. 128; Ch. C. **1893**. [2] 23),

$HgCl_2,2RbCl$, nadelförmige Kryst., aus der Lsg. durch HCl gefällt,

$HgCl_2,2RbCl + 2H_2O$, Prismen, aus der Lsg. kryst.,

$2HgCl_2,RbCl$, seidenglänzende Nadeln, beim Erhitzen auf 150° in **$4HgCl_2,RbCl$** übergehend,

$MnCl_2,2RbCl + 3H_2O$, blassrosenroth, wird durch HCl gefällt (Godeffroy). Saunders (Am. **14**. 127; Ch. C. **1892**. [1] 692) konnte nur das Doppelsalz **$MnCl_2,2RbCl + H_2O$**, triklin kryst., erhalten,

$AuCl_3,RbCl$, goldgelber Niederschlag, durch Fällen der Lsg. mit HCl erhalten, aus der Lsg. in goldgelben, monoklinen Prismen kryst. Isomorph mit der entsprechenden Cs-Verbindung. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt ein röthlichbraunes Rubidiumgoldchlorür (Godeffroy, Wells, Am. Sill. **46**. 157; Ch. C. **1892**. [2] 508).

Rb_2PtCl_6 siehe bei Darstellung der Rb-Verbindungen.

Rubidiumchlorat $RbClO_3$. Durch Umsetzung von Rb_2SO_4 mit $Ba(ClO_3)_2$ erhalten. Weisse, luftbeständige Säulen von salzig-kühlendem Geschmack. Löslichkeit bei:

4,7	13	18,2	19°
2,8	3,9	4,9	5,1 (Reissig).

Rubidiumperchlorat $RbClO_4$. Durch $HClO_4$ aus Rb-Salzlsgn. gefällt. Mikroskopische Kryst. des rhombischen Systems. Geschmack schwach salzig; schmilzt beim Erhitzen leicht und zerfällt in schwächster Glühhitze in RbCl und O. Bei 21,3° in 92,1 Thln. H_2O lösl. (Louguinine, A. **121**. 123; J. **1861**. 181).

Rubidium und Brom.

Rubidiumbromid RbBr; MG. 164,95; 100 Thle. enthalten 51,65 Rb, 48,35 Br. Rb vereinigt sich mit Br wie mit Cl unter Feuererscheinung (Bunsen). Rb_2CO_3-Lsg., mit HBr neutralisirt, gibt glänzende, luftbeständige Würfel von salzigem Geschmack. SG. 2,78 (Clarke). In H_2O unter Wärmeabsorption lösl. Löslichkeit bei 5° 98, bei 16° 104,8 (Reissig, A. **127**. 33; J. **1863**. 186).

Doppelsalze. **$2AsBr_3,3RbBr$**, bernsteingelb, hexagonal (rhomboedrisch?), isomorph mit $2AsCl_3,3RbCl$. Beim Umkrystallisiren aus H_2O oder verd. Säuren bildet sich $RbBr,As_2O_3$, hexagonal (?).

$2SbBr_3,3RbBr$,

$10SbBr_3,23RbBr$ (?) (Wheeler, Sill. [3] **46**. 88, 269; Ch. C. **1893**. [2] 560),

$2PbBr_2,RbBr$, quadratische Tafeln,

$PbBr_2,2RbBr + 0,5H_2O$, farblose, dünne Prismen (Wells, Z. f. anorg. Ch. **4**. 128; Ch. C. **1893**. [2] 23).

$AuBr,RbBr$, dunkelroth, monokline Primen, isomorph mit der entsprechenden Cs-Verbindung (Wells, Wheeler etc., Sill. **46**. 157; Ch. C. **1892**. [2] 508),

$RbBr_3$, $RbClBr_2$, $RbCl_2Br$ durch Auflösen von RbBr und RbCl in der erforderlichen Menge des Halogens in der Wärme und darauffolgendes Abkühlen erhalten. Kryst. alle monoklin. Werden durch

Alk. zerlegt. In der Hitze leichter zersetzlich als die entsprechenden Cs-Verbindungen (Wells, Am. Sill. [3] **43.** 475; Ch. C. **1892.** [2] 151).

Rubidium und Jod.

Rubidiumjodid RbJ; MG. 211,73; 100 Thle. enthalten 40,24 Rb, 59,76 J. Rb verhält sich gegen J ebenso wie gegen Cl. HJ und Rb_2CO_3 geben bei der Neutralisation glänzende Würfel. Nach Erdmann (A. Ph. **232.** 3; Ch. C. **1894.** [1] 670) lässt man auf die Lsg. von Rb-Alaun $Ca(OH)_2$ (auch $Ba[OH]_2$ oder $Sr[OH]_2$) und CaJ_2 einwirken: $2RbAl(SO_4)_2 + 3Ca(OH)_2 + CaJ_2 = 2RbJ + 4CaSO_4 + 2Al(OH)_3$. Luftbeständig, Geschmack scharf salzig. SG. 3,02 (Clarke), 3,447 (Erdmann). Löslichkeit bei 6,9° 137,5, bei 17,4° 152. Brechungskoëffizient 1,6262, Molekularrefraktion 38,45 (Erdmann). — Ist als Ersatz für KJ in der Medizin empfohlen worden.

Doppelsalze. $\mathbf{3AsJ_3,3RbJ}$, dunkelroth; kryst. hexagonal (rhomboedrisch?), isomorph mit $2AsCl_3,3RbCl$. Beim Umkrystallisiren aus H_2O oder verd. Säuren entsteht das Oxyjodid RbJ,As_2O_3 (kryst. hexagonal?).

$\mathbf{2SbJ_3,3RbJ}$ (Wheeler, Sill. [3] **46.** 88, 269; Ch. C. **1892.** [2] 560).

$\mathbf{AgJ,2RbJ}$, weiss, rombisch, isomorph mit AgCl,2CsCl (Wells, Wheeler etc., Sill. **46.** 155; Ch. C. **1892.** [2] 509).

$\mathbf{PbJ_2,RbJ + 2H_2O}$, haarähnliche Prismen, von blassgelber Farbe. Verliert an der Luft sehr schnell Krystallwasser und nimmt Orangefarbe an (wahrscheinlich bildet sich ein Monohydrat), nach und nach wird unter Verlust des übrigen H_2O die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt (Wells, Z. f. anorg. Ch. **4.** 128; Ch. C. **1893.** [2] 23).

Ein **Jodrubidiumquecksilberchlorid** erhielt Erdmann (l. c.) in glänzenden, schwefelgelben Prismen. H_2O spaltet dasselbe in die Komponenten.

$\mathbf{RbJ_3}$,
$\mathbf{RbBr_2J}$,
$\mathbf{RbCl_2J}$,
RbClBrJ entstehen in entsprechender Weise wie $RbBr_3$, $RbClBr_2$ etc. Monoklin; in Alk. ohne Zersetzung lösl., sonst weniger beständig als die entsprechenden Cs-Verbindungen (Wells, Wheeler und Penfield, Sill. [3] **43.** 475; Ch. C. **1892.** [2] 151; Z. f. anorg. Chem. **1.** 442).

$\mathbf{RbCl_4J}$ bildet sich beim Einleiten von Cl in eine Lsg. von RbJ oder eine Lsg. von J und RbCl. RbJ-Lsg. nimmt beim Sättigen mit Cl eine goldgelbe Farbe an und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus gelben Blättchen bestehenden Krystallmasse; monoklin. In H_2O bei 0° ziemlich llösl., schwerlösl. in HCl, gibt mit NH_3 Jodstickstoff, ist ein energisches Oxydationsmittel und wirkt desinfizirend; löst Au und Pt (Erdmann l. c.; Wells und Wheeler, Sill. [3] **44.** 42; Ch. C. **1892.** [2] 349; Z. f. anorg. Ch. **2.** 255).

Rubidiumjodate. **Normales Rubidiumjodat** $RbJO_3$ entsteht bei Einwirkung von 1 Mol. Rb_2CO_3 auf 1 Mol. J_2O_5 als sandiger Niederschlag oder krystallinische Krusten. Löslichkeit bei 23° = 2,1.

Saures Rubidiumjodat $RbJO_3, HJO_3$ fällt beim Mischen heisser Lsgn. von RbCl und J_2O_5 als krystallinisches Pulver aus. In H_2O nur wenig und unter Zersetzung lösl.

$RbJO_3, 2HJO_3$, erhalten durch Vermischen der Lsgn. von $RbJO_3$ und J_2O_5 oder durch Einwirkung von HCl auf eine Lsg. von $RbJO_3$.

$RbCl, HJO_3$ ist Zersetzungsprodukt von $RbCl_4J$ beim Liegen an der Luft; grosse, farblose Säulen, monoklin. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine konz. Lsg. von RbOH mit einer konz. wässerigen Lsg. von JCl_3 vermischt wird, dabei treten anfangs dünne Nadeln der Verbindung: $3RbCl, 2HJO_3$ auf, die auch aus den konz. Lsgn. von Rubidiumkarbonat und $RbCl_4J$ erhalten wird (Wheeler und Penfield, Sill. [3] 46. 123; Ch. C. 1892. [2] 506).

Rubidium und Schwefel.

Rubidiumsulfid. Rb verbrennt im S-Dampfe mit lebhaftem Feuer (Bunsen).

Rubidiumsulfat Rb_2SO_4; MG. 266,22; 100 Thle. enthalten 64,01 Rb, 12,01 S, 23,98 O. Darstellung durch Neutralisation von RbOH oder Rb_2CO_3 mit H_2SO_4. Man fällt eine heisse Lsg. von Rb-Eisenalaun mit Kalkmilch, entfernt den noch in Lsg. gebliebenen Kalk mit Rb_2CO_3 und neutralisirt mit H_2SO_4 (Erdmann, A. Ph. 232. 3; Ch. C. 1894. [1] 668). Grosse, harte, glasglänzende Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit K_2SO_4, auch von ähnlichem Geschmack. Luftbeständig. Dekrepitirt beim Erhitzen, schmilzt in Weissglühhitze und verflüchtigt sich bei noch höherer T. Löslichkeit bei 10° 42,4 (Bunsen), bei gewöhnlicher T. 34,4 (Erdmann), 1 Mol. lösl. in 40,9 H_2O bei 0°, in 21,3 H_2O bei 49° (Etard, C. r. 106. 740; Ch. C. 1888. 572). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,164$, Molekularrefraktion $(\mu . M) = 43,7$ (Doumer, C. r. 110. 41).

$Rb_2SO_4 + 2CaSO_4 + 3H_2O$. Kryst. aus der Lsg. von Gips in konz. Rb_2SO_4-Lsg. in sternförmig gruppirten, durchsichtigen Nadeln (Ditte, B. 10. 234).

Mit den Sulfaten von Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cu und Cd vereinigt sich Rb_2SO_4 zu Doppelsalzen der Klasse $\overset{I}{R}_2SO_4, \overset{II}{R}SO_4 + 6H_2O$ (Bunsen und Kirchhoff, P. A. 113. 337; J. 1861. 180). Sie kryst. meist monoklin; der Habitus ist tafelförmig, selten prismatisch (Perrot, A. ph. nat. Genève. 25. 669; Ch. C. 1891. [2] 522). Ueber die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und den optischen Konstanten s. Perrot (l. c. 29. 121; Ch. C. 1893. [1] 556).

$Rb_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, Rubidiumalaun kryst. wie Kaliumalaun. SG. 1,890 bei 20°, des H_2O-freien 2,797. S. 105°, Brechungsindex 1,4565 bei 20 bis 23°. Zersetzt sich beim Entwässern unter Vergrösserung des Molekularvolums (Pettersson, B. 9. 1563).

Löslichkeit bei:

0	10	17	25	35	50	65	80°
0,71	1,09	1,42	1,85	2,67	4,98	9,63	21,60

(Setterberg, A. 211. 100).

$Rb_2Fe_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, Rubidiumeisenalaun wird durch Vermischen von Ferrisulfat-Lsg. (SG. 1,5) mit heisser ges. Rb_2SO_4-Lsg. dargestellt. SG. 1,920. Brechungsexponent 1,4823 bei 21 bis 22°. Molekularrefraktion 135,63.

$Rb_2Cr_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, Rubidiumchromalaun, violette Octaëder, in H_2O schwerlösl., die Lsg. färbt sich beim Kochen grün (Erdmann, A. Ph. 232. 3; Ch. C. **1894**. [1] 668). SG. 1,968 bei 18° (Petterson).

Saures Rubidiumsulfat $RbHSO_4$. Die Lsg. von Rb_2CO_3 in überschüssiger H_2SO_4, zur Trockne verdampft und geglüht, gibt einen krystallisch erstarrenden Rückstand, welcher bei hoher T. die Hälfte der Säure verliert. Seine Zusammensetzung ist demnach $Rb_2S_2O_7$ (siehe unten). Aus der Lsg. in H_2O kryst. $RbHSO_4$ in kurzen, rhombischen Prismen (Bunsen).

Rubidiumoctosulfat $Rb_2O, 8SO_3$. Aus SO_3 und Rb_2SO_4 wie Kaliumoctosulfat erhalten. Prismen von anscheinend rechtwinkeligem Querschnitt. Beim Erhitzen entweichen $6SO_3$ und es bleibt $Rb_2S_2O_7$ (Weber, B. **17**. 2499).

Rubidiumdithionat $Rb_2S_2O_6$ wird durch doppelte Umsetzung aus dem Ba-Salz erhalten; harte, glasglänzende Prismen des hexagonalen Systems, isomorph mit $K_2S_2O_6$ (Piccard, J. pr. 86. 456; Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 662).

$Rb_2Ba_2(S_2O_6)_3 + H_2O$, feine, weisse Krystallnädelchen, die erst bei höherer T. SO_2 und H_2O abgeben und ein Gemenge von Rb_2SO_4 und $BaSO_4$ hinterlassen (Bodländer, Ch. Z. **14**. 1140; Ch. C. **1890**. [2] 617).

Rubidium und Stickstoff.

Rubidiumnitrat $RbNO_3$; MG. 147,09; 100 Thle. enthalten 57,93 Rb, 9,52 N, 32,55 O. Kryst. aus der Lsg. (durch Neutralisation von Rb_2CO_3 mit HNO_3 etc. erhalten) beim raschen Abkühlen in langen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in dihexagonalen Säulen. Verknistert beim starken Erhitzen und schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer wasserhellen Flüss., die beim Erkalten strahlig krystallisch erstarrt, beim stärkeren Erhitzen O verliert und zu Nitrit wird, das indessen mit Oxyd gemengt ist. Löslichkeit bei 0° 20,1, bei 10° 435 (Schultz, Z. [2] 5. 531; J. **1869**. 229).

Rauchende Salpetersäure löst $RbNO_3$; aus der Lsg. kryst. $RbNO_3$, $5HNO_3$ (Ditte, C. r. **89**. 576; Ch. C. 1879. 722; B. **12**. 2269).

Rubidium und Kohlenstoff.

Rubidiumkarbonat Rb_2CO_3;. MG. 230,25; 100 Thle. enthalten 73,83 Rb, 5,38 C, 20,79 O. Man verdampft die durch Zersetzung von Rb_2SO_4 mit $Ba(OH)_2$ erhaltene Lsg. von RbOH mit Ammoniumkarbonat

zur Trockne, behandelt den Rückstand mit H_2O und verdampft. Es scheiden sich undeutliche Kryst. oder Krystallkrusten von gewässertem Salz ab, die beim stärkeren Erhitzen im Krystallwasser schmelzen und eine weisse Masse hinterlassen. Dieselbe schmilzt bei 837° (Carnelley und Williams, Soc. 37. 125), zerfliesst in feuchter Luft und löst sich in H_2O unter bedeutender Erwärmung. Die Lsg. reagirt stark alkalisch. 0,74 Rb_2CO_3 lösen sich in 100 Alk. (Bunsen). Grandeau führt RbCl durch Erhitzen mit HNO_3 in $RbNO_3$ über und glüht dieses mit Oxalsäure und einer kleinen Menge Weinsäure; die verkohlte Masse gibt an H_2O Rb_2CO_3 ab.

Saures Rubidiumkarbonat $RbHCO_3$. Bildet sich aus dem neutralen Salz bei längerem Verweilen in einer CO_2-Atmosphäre. Die Lsg., über H_2SO_4 verdunstet, gibt luftbeständige, glasglänzende Prismen, die nur schwach alkalisch reagiren und kühlend, salpeterähnlich schmecken. Sowohl das trockene Salz, wie die Lsg. verlieren an der Luft die Hälfte der CO_2.

Rubidiumcyanid RbCN. Aus dem Gemisch der alkoholischen Lsgn. von HCN und von RbOH kryst. es in Würfeln; die Lsg. zersetzt sich sehr.

Rubidium und Bor.

Rubidiumborat $Rb_2B_4O_7$ wurde durch Einwirkung von alkoholischer H_3BO_3-Lsg. auf alkoholische RbOH-Lsg. als feiner, krystallinischer Niederschlag erhalten.

$Rb_2Br_4O_7 + 6H_2O$. Die Lsgn. von 2 Mol. H_3BO_3 und 1 Mol. Rb_2CO_3, siedend vermischt, geben beim Abkühlen rhombische, luftbeständige Kryst. In heissem H_2O leichter lösl. als in kaltem (Reissig, A. 127. 33; J. 1863. 186; Reissig und Reischle, Z. f. anorg. Ch. 4. 166; Ch. C. 1893. [2] 355).

Rubidiumborfluorid $RbBFl_4$ wird durch Borfluorwasserstoffsäure aus Rb-Salzen gefällt, 0,55 Thle. lösen sich in 100 Thln. H_2O bei 20°, 1 Thl. bei 100° (Godeffroy, B. 9. 1363).

Rb_2SiFl_6 wird durch Siliciumfluorwasserstoffsäure als opalisirende, durchscheinende Masse aus Rb-Salzen gefällt.

Rubidium und Kobalt.

Rubidiumkobaltnitrit $Rb_3Co(NO_2)_6$ wird aus Rb-Salzen durch Natriumkobaltnitrit gefällt. Eines der am schwersten lösl. Rb-Salze.

Rubidium und Chrom.

Rubidiumchromat Rb_2CrO_4. CrO_3, mit Rb_2CO_3 neutralisirt, und Cr_2O_3, mit $RbNO_3$ an der Luft geschmolzen, geben gelbe, rhombische Kryst. dieses Salzes (Piccard, J. pr. 86. 445).

Rubidiumdichromat $Rb_2Cr_2O_7$, sehr kleine Kryst. (Grandeau, A. ch. [3] 67. 227).

Rubidium und Molybdän.

Rubidiummolybdat. Die Schmelze von Rb_2CO_3 mit überschüssiger Molybdänsäure, in heissem H_2O gelöst, gibt sechsseitige Prismen von der Zusammensetzung: $Rb_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ ($= 3Rb_2O, 7MoO_3, 4H_2O$) (Delafontaine, N. A. ph. nat. 30. 233; Jörgensen, Gmelin-Kraut II. 2. 216).

Rubidium und Wolfram.

Rubidiumsilicowolframat $Rb_8SiW_{12}O_{42}$. Aus RbCl-Lsg. durch Silicowolframsäure (Silicoduodeciwolframsäure) als weisses, krystallinisches Pulver gefällt. In H_2O sehr schwerlösl.; Löslichkeit bei 20° 0,69, bei 100° 5,06. In Alk. unlösl., in HCl-haltigem H_2O schwer, in NH_3-haltigem llösl. (Godeffroy, B. 9. 136).

Schellbach.

Cäsium.

Cs; AG. 132,7; W. 1.

ichtliches und Vorkommen siehe bei Rubidium. In bedeu-
engen, als wesentlicher Bestandtheil ist Cs in den Mineralien
d Pollux (Cäsiumaluminiumsilikat) enthalten (Pisani, C. r.
1864. 849). In einigen wenigen Mineralquellen wurde Cs,
Rb nachgewiesen: Frankenhausen (Kromayer, A. Ph. [2]
. 1863. 890); Monte Catino (Silvestri, J. Ph. [3] 45. 107;
8); Wheal Clifford (Miller, Ch. N. 10. 181; J. 1864. 892;
c. [2] 10. 273; Bl. [2] 18. 220). In Pflanzenstoffen wurde
rst einmal (in Rübenmelasse) aufgefunden (Grandeau).

telluug von Cs-Verbindungen. Die geeignetsten Mate-
l Dürkheimer und Nauheimer Mutterlaugensalz. Die Ab-
von Rb aus dem von K-Salzen befreiten Gemenge von Rb-
bindungen (z. B. in unreinem Cäsiumalaun) wird am besten
, bewirkt, welches CsCl als Doppelsalz $SbCl_3 + 6CsCl$ nieder-
he Godeffroy, Fr. 1874. 170; B. 1874. 241; Cossa, B.
Beim Glühen mit NH_4Cl wird das Doppelsalz in flüchtiges
einen Rückstand von CsCl zerlegt. Weniger zu empfehlen
ieidung durch $SnCl_4$ (siehe bei Rubidium, Stolba, D. 198.
336; Sharples, Am. Chemist 3. 453).

tellung des Metalls. Durch Glühen des verkohlten Wein-
konnte das Cs-Metall bisher nicht erhalten werden. Dagegen
)H in der Hitze durch H reduzirt zu werden; CsOH nimmt
rmen H auf und färbt sich schwarz; das Produkt entwickelt
I (Beketoff, Ph. Z. f. Russl. 32. 628). Auch die Zer-
n CsCl durch den elektrischen Strom ergab kein Metall, weil
gleich in dem geschmolzenen CsCl löste (wie bei Rb). Auf
Wege stellte Setterberg (A. 211. 100) das Metall aus
ehr geringen Mengen dar; dagegen lieferte eine sehr leicht
e Mischung von 4 Mol. CsCN und 1 Mol. $Ba(CN)_2$ erhebliche
von, die sich als frei von den möglichen Verunreinigungen,
iO_2 erwiesen. Mg wirkt nach Winkler (B. 23. 53) auf
ht ein, nach Beketoff (Ch. C. 1889. II. 245; Ch. C. 1891.

[2] 450, 451) wird aber CsOH durch Mg sehr energisch reduzirt. Ferner erhielt Beketoff (l. c.) das Metall durch Erhitzen von CsOH mit Al in einer Nickelretorte auf Hellrothglut, wobei er das dampfförmige Cs in gläsernen Vorlagen sich kondensiren liess (Ausbeute gleich der Hälfte der theoretischen). Früher als Cs-Metall war das Amalgam bekannt (analog wie Kaliumamalgam nach Davy erhalten); es verhält sich dem Kalium- und Rubidiumamalgam gegenüber elektropositiv; das Cs wird in ihm sehr schnell oxydirt.

Eigenschaften. Den übrigen Alkalimetallen sehr ähnlich. Silberweiss und dehnbar, bei gewöhnlicher T. sehr weich. Entzündet sich an der Luft rasch. S. zwischen 26 und 27°, es geht bei dieser T. zuerst in einen breiartigen Zustand über. SG. 1,88 bei 15°. Das Metall lässt sich unter Petroleum aufbewahren (Setterberg l. c.). Cs ist einwerthig. AG. ist nach der Bestimmung von Johnson und Allen (Am. [2] 35. 94; J. pr. 89. 354) und den Berechnungen von L. Meyer und Seubert (Atomgew. 1883) 132,7 (durch Bestimmung des Cl-Gehaltes in CsCl ermittelt). Andere Bestimmungen lieferten Bunsen (P. A. **119**. 1), Mercer (Ch. N. **8**. 18; J. **1863**. 189); Godeffroy (A. **181**. 189).

Charakteristik der Cs-Verbindungen. Die Cs-Verbindungen gleichen, mit wenigen Ausnahmen, denen des Rb völlig und sind wie diese mit den K-Salzen isomorph. Ueber schwerlösl. Cs-Salze siehe Rb, besonders Darstellung der Verbindungen. Sie färben die nichtleuchtende Flamme violett. Das Spectrum zeigt zwei charakteristische und scharf begrenzte Linien im Blau (Cs_α und Cs_β), eine dritte, weniger leicht zu erkennende im Orangeroth (Cs_γ), ausserdem zahlreiche schwache Linien im Gelb und Grün.

Cäsium und Sauerstoff.

Cäsiumhydroxyd CsOH; MG. 149,66; 100 Thle. enthalten 88,67 Cs, 10,66 O, 0,67 H. CsOH wird wie RbOH erhalten und ist eine graulich-weisse, unter Glühhitze schmelzende Masse, die in feuchter Luft zerfliesst und schnell CO_2 anzieht. Löst sich in H_2O unter starkem Erwärmen zu einer ätzenden Lauge und ist wie KOH in Alk. lösl. (Bunsen). SG. 4,0178, bezogen auf H_2O von 4°. Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,237°. Molekulare Gefrierpunktserniedrigung 35,5 (Raoult, C. r. **97**. 941; Ch. C. **1883**. 785). Reaktionswärme: $Cs + H_2O = CsOH + H = +50000$ bis 52000 cal., Lösungswärme +15870 cal. (Beketoff, Ch. C. **1891**. [2] 450, 451).

Cäsium und Chlor.

Cäsiumchlorid CsCl; MG. 168,07; 100 Thle. enthalten 78,96 Cs, 21,04 Cl. Wie RbCl zu erhalten. Kleine, undeutlich ausgebildete

ürfel, bei schneller Krystallisation federförmig gruppirte Kryst., ch Streng kryst. es in Rhomboëdern. Schmilzt bei Rothglut und rdampft leichter als KCl. Die erkaltete Schmelze ist weiss und durchsichtig, falls an feuchter Luft geschmolzen wurde, reagirt sie kalisch und zerfliesst rasch. Auch das ungeglühte Salz ist zer-esslich (Bunsen; Johnson und Allen l. c.; Johnson, Am. [2] . 414; J. 1863. 188). Optische Refraktion einer verd. Lsg. $\mu = 0{,}121$; ol.-Refraktion (μ.M) = 21,5 (Doumer, C. r. **110**. 41). Neutralisations-ärme von CsOH (gel.) und HCl (gel.) = +13790 cal. (Beketoff l. c.).

Doppelsalze mit Chloriden anderer Elemente kryst. aus dem Ge-sch der Lsgn. beider Komponenten oder werden daraus mittelst HCl fällt.

$2AsCl_3, 3CsCl$; beim Umkrystallisiren bildet sich das Oxychlorid Cl, As_2O_3 (Wheeler, Sill. [3] **46**. 88; Ch. C. **1893**. [2] 560).

$2SbCl_3, 3CsCl$ (Saunders, Am. **14**. 152; Ch. C. **1892**. [1] 693).

$SbCl_3, 6CsCl$ (Godeffroy), konnte von Saunders nicht erhalten erden.

$SnCl_2, CsCl$. In HCl unlösl. Mikroskopische Oktaëder oder Würfel. G. 3,3308 bei 20,5° (Stolba, D. **198**. 225).

$BiCl_3, 6CsCl$,

$2BiCl_3, 3CsCl$,

$BiCl_3, 3CsCl$.

$MgCl_2, CsCl + 6H_2O$, flache, rektanguläre Tafeln oder Prismen.

$ZnCl_2, 3CsCl$, farblose Prismen.

$ZnCl_2, 2CsCl$, farblose Tafeln.

$CdCl_2, 2CsCl$, rhombische Tafeln.

$CdCl_2, CsCl$, weisses, krystallinisches Pulver.

$PbCl_2, 4CsCl$, glänzende, weisse Rhomboëder.

$PbCl_2, CsCl$, blassgelb, kurze, prismatische Kryst.

$2PbCl_2, CsCl$, weisse, rhombische Blättchen.

$CuCl_2, 2CsCl$, gelbe, rhombische Prismen.

$CuCl_2, 2CsCl + 2H_2O$, blaugrün, färbt sich bald unter Verlust von O gelb.

$2CuCl_2, 3CsCl + 2H_2O$, tiefbraune, trikline Kryst.

$CuCl_2, CsCl$, tiefgranatrothe, hexagonale Prismen.

$Cu_2Cl_2, CsCl$, dünne, weisse Prismen, dargestellt durch Erhitzen von Cl und $CuCl_2$ mit Kupferdraht und der erforderlichen Menge HCl.

$Cu_2Cl_2, 3CsCl$, rektanguläre Tafeln,

$Cu_2Cl_2, 6CsCl + 2H_2O$, blassgelbe Prismen, durch H_2O zersetzt.

$AgCl, CsCl$.

$AgCl, 2CsCl$, rhombisch, weiss, wird durch H_2O zerlegt.

$HgCl_2, CsCl$, Würfel oder rhombische Kryst.

$HgCl_2, 2CsCl$, rhombische Tafeln.

$HgCl_2, 3CsCl$, Prismen.

$2HgCl_2, CsCl$, Nadeln, monoklin.

$5HgCl_2, CsCl$, monokline Prismen (Wells, Sill. [3] **44**. 221, 311; C. **1892**. [2] 609, 891).

$MnCl_2, 2CsCl$, blassrosenroth, aus der Mutterlauge kryst.

$2MnCl_2, 2CsCl + 5H_2O$, monokline Prismen. Die Lsg. von $MnCl_2$, CsCl in H_2O gibt beim Eindampfen

$MnCl_2, 2CsCl + 3H_2O$, blassrosenrothe Kryst. (Godeffroy). Saun-

ders (Am. **14**. 127; Ch. C. **1892**. [1] 692) erhielt nur die Doppelverbindungen:

$MnCl_2$, CsCl + $2H_2O$ und

$MnCl_2$, 2CsCl + H_2O. Beide kryst. monoklin.

Fe_2Cl_6, 6CsCl,

$NiCl_2$, 2CsCl, gelb.

$AuCl_3$, CsCl, goldgelb, monokline Prismen; in H_2O, Alk. und Ae. schwieriger lösl. als das Rb-Salz.

$AuCl_3$, CsCl + $0{,}5H_2O$, goldgelbe, rhombische Tafeln.

(Godeffroy, A. P. [3] **12**. 47; B. **8**. 9; **11**. 344; Remsen, Am. **14**. 152; Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. **5**. 266; Ch. C. **1894**. [1] 10; Sill. [3] **45**. 121; **46**. 155, 157; Z. f. anorg. Ch. **3**. 195; Ch. C. **1892**. [2] 508, 509; **1893**. [1] 465).

Cäsiumplatinchlorid $PtCl_4$, 2CsCl. Eigenschaften siehe bei Rb, Darstellung der Verbindungen.

$PtCl_2$, 2CsCl entsteht, wenn Cäsiumplatinchlorid mit reiner Oxalsäure oder im H-Strom erh. und dann mit heissem H_2O extrahirt wird; es kryst. aus der Lsg. in dunkelrothen Nadeln, die in H_2O ziemlich leicht, in Alk. unlösl. sind. Aus der Lsg. fällt beim Kochen mit Alk. Pt (Unterschied von Cs_2PtCl_6). Löslichkeit bei:

20	40	60	80	100°
3,4	6,73	8,68	10,92	12,10

also bedeutend schwieriger lösl. als K_2PtCl_4 (Godeffroy, A. P. [3] 9. 343). Dieselbe Doppelverbindung erhielt Nilson durch Zersetzung von $PtCl_2$, $BaCl_2$ mit Cs_2SO_4 in langen Prismen (A. P. [3] **12**. 537).

$PdCl_2$, 2CsCl aus den Lsgn. der Komponenten, büschelförmig gruppirte dunkelrothbraune Nadeln; in H_2O ziemlich llösl., in Alk. unlösl. Beim Kochen mit Alk. fällt Pd aus (Godeffroy, A. P. [3] **12**. 47; B. **11**. 344).

Cäsium und Brom.

Doppelsalze. **$2AsBr_3$, 3CsBr**. Beim Umkrystallisiren entsteht das Oxybromid As_2O_3, CsBr (Wheeler, Sill. [3] **46**. 88; Ch. Ch. **1893**. [2] 560).

$MgBr_2$, CsBr + $6H_2O$, flache, rektanguläre Tafeln oder Prismen.

$ZnBr_2$, 3CsBr,

$ZnBr_2$, 2CsBr, Krystallform wie bei den entsprechenden Cl-Verbindungen.

$CdBr_2$, 3CsBr, rektanguläre Tafeln.

$CdBr_2$, 2CsBr, dünne Nadeln.

$CdBr_2$, CsBr, dimorph, Nadeln oder Prismen.

$PbBr_2$, 4CsBr, weisse Rhomboëder.

$PbBr_2$, CsBr, dimorph, aus konzentrirteren Lsgn. kleine, hellorange Prismen, aus verdünnteren weisse, dünne Nadeln; die letztere Modifikation nimmt bei 140° ohne Aenderung der äusseren Form die orange Farbe an und behält sie auch beim Erkalten.

$2PbBr_2$, CsBr, dünne, weisse Plättchen.

$PbCs_4(Cl, Br)_6$, Rhomboëder.

$PbCs(Cl, Br)_3$, kleine, gelbe, quadratische Prismen.

$Pb_2Cs(Cl, Br)_5$, weisse Plättchen. Das Verhältniss von Cl und Br in den letzten Doppelverbindungen ist wechselnd gefunden worden.

$CuBr_2, 2CsBr$, grünlichschwarze, prismatische Kryst.

$CuBr_2, CsBr$, dunkle, hexagonale Kryst.

$HgBr_2, 3CsBr$, rhombische Prismen.

$HgBr_2, 2CsBr$, rhombische Tafeln.

$HgBr_2, CsBr$, Würfel oder monokline Kryst.

$2HgBr_2, CsBr$, gelbe, rhombische Tafeln.

$HgCs_3Cl_3Br_2$, rhombisch,

$HgCs_2Cl_2Br_2$,

$HgCsClBr_2$, hellgelbe Würfel oder rhombische Kryst.

$Hg_2Cs_2Cl_2Br_4$, rhombisch.

$Hg_5CsClBr_{10}$, monokline Nadeln.

$AuBr_3, CsBr$, schwere, monokline Prismen, isomorph mit der entsprechenden Cl-Verbindung.

(Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. 5. 266; Ch. C. **1894**. [1] 10; Sill. [3] **44**. 221, 311; Ch. C. **1892**. [2] 609, 891; Sill. [3] **45**. 12; **46**. 157; Z. f. anorg. Ch. **3**. 195; Ch. C. **1892**. [2] 508; **1893**. [1] 465).

Cäsiumtrihaloide. $CsBr_3$,

$CsClBr_2$,

$CsCl_2Br$ entstehen bei Addition von Cl oder Br zu CsBr resp. CsCl. Rhombisch (Wells und Penfield, Sill. [3] **43**. 253; Z. f. anorg. Ch. **1**. 85; Ch. C. **1892**. [1] 272).

Cäsiumpentabromid $CsBr_5$ bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von CsBr in Br unterhalb 0°. Sehr unbeständig, Kryst. nicht beobachtet (Wells und Wheeler, Sill. [3] **44**. 42; Ch. C. **1892**. [2] 349; Z. f. anorg. Ch. **2**. 255).

Cäsium und Jod.

Doppelsalze. **$2AsJ_3, 3CsJ$**; beim Umkrystallisiren entsteht das Oxyjodid As_2O_3, CsJ.

$ZnJ_2, 3CsJ$,

$ZnJ_2, 2CsJ$, Krystallform wie bei den entsprechenden Cl-Verbindungen.

$CdJ_2, 3CsJ$, Prismen.

$CdJ_2, 2CsJ$, Tafeln oder Prismen.

$CdJ_2, CsJ + H_2O$, dünne Tafeln.

PbJ_2, CsJ, gelbe, rechtwinklige Prismen (Wells u. A., Z. f. anorg. Ch. 5. 266; Ch. C. **1894**. [1] 10; Sill. [3] **44**. 221, 311; Ch. C. **1892**. [2] 609, 891; Sill. [3] **45**. 121; Z. f. anorg. Ch. **3**. 195; Ch. C. **1893**. [1] 465).

$HgJ_2, 3CsJ$, rhombische Pyramiden. SG. 4,605.

$HgJ_2, 2CsJ$, monokline Prismen und Tafeln. SG. 4,799 bis 4,812.

HgJ_2, CsJ (+ **H_2O**?), Tafeln.

$3 HgJ_2, 2 CsJ$, monokline Tafeln; SG. 5,14.

$2 HgJ_2, CsJ$, Säulen. Farbe bei allen Hg-Doppelverbindungen dunkelgelb.

$HgCs_3Br_3J_2$, rhombische Pyramiden, hellgelb.

$HgCs_2Br_2J_2$, Tafeln oder monokline Prismen und Tafeln, hellgelb.

$HgCsBrJ_2$, monoklin.

$HgCs_2Cl_2J_2$, weisse Nadeln.

Cäsiumtrihaloide. CsJ_3, schwarz.

$CsBrJ_2$, rothbraun.

$CsBr_2J$, tiefkirschroth.

$CsClBrJ$, gelbroth.

$CsCl_2J$, orange. Kryst. alle rhombisch und entstehen durch Vereinigung der Halogene mit Cs-Haloidverbindungen (Wells und Penfield, Sill. [3) 43. 253; Z. f. anorg. Ch. C. 1. 85; Ch. 1892. [1] 272).

Cäsiumpentajodid. CsJ_5 entsteht, wenn CsJ_3 mit J im Ueberschuss in Alk. gelöst wird. Triklin.

$CsCl_4J$ bildet sich beim Auflösen von CsCl und J in verd. HCl. Orangefarben, kryst. monoklin (Wells und Wheeler, Sill. [3] **44.** 42; Ch. C. **1892.** [2] 349; Z. f. anorg. Ch. 2. 255).

Cäsiumjodate. $CsJO_3$, normales Cäsiumjodat, entsteht durch Sättigen von HJO_3 mit Cs_2CO_3 in konz. Lsg. oder bei Einwirkung von CsOH oder Cs_2CO_3 auf JCl_3. Würfelförmige Kryst. Löslichkeit bei $24° = 2,6$.

$2 CsJO_3, J_2O_5$, wird beim Vermischen einer Lsg. von 2 Mol. CsCl mit einer Lsg. von J_2O_5 in der Kälte als sandiger Niederschlag gefällt. Ist auch Nebenprodukt bei der Darstellung von $CsCl_4J$, bildet sich ferner beim Vermischen der Lsgn. des normalen Jodats mit HCl.

$2 CsJO_3, J_2O_5, 2 HJO_3$ wird gefällt, wenn man eine siedende, sehr konz. Lsg. von J_2O_5 mit dem vorigen Salz versetzt und H_2O hinzufügt.

$CsCl, HJO_3$, bei Einwirkung von Cs_2CO_3 auf einen Ueberschuss von $CsCl_4J$ erhalten. Farblose, monokline Säulen (Wheeler und Penfield, Sill. **46.** 123; Ch. C. **1892.** [2] 506).

Cäsium und Schwefel.

Cäsiumsulfat Cs_2SO_4; MG. 361,22; 100 Thle. enthalten 73,47 Cs, 8,85 S, 17,68 O. Darstellung wie bei Rb_2SO_4. Kryst. in kurzen, harten Säulen. Löslichkeit bei $-2°$ $158,7°$. In Alk. unlösl. Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,125$, molekulare Refraktion $(\mu . M) = 44,3$ (Doumer, C. r. **110.** 41). Bildet wie Rb_2SO_4 mit den Sulfaten von Ag, Zn, Fe, Co, Ni, Cu Doppelsalze der Klasse: $\overset{I}{R}_2SO_4, \overset{II}{R}SO_4 + 6 H_2O$ (Bunsen und Kirchhoff, A. **119.** 114; P. A. **113.** 337; J. **1861.** 180).

$Cs_2Al_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$, Cäsiumalaun. Darstellung und Krystallform wie beim Kaliumalaun. SG. 1,998 bei 19° (Pettersson). S. 120,5° (Erdmann). Löslichkeit bei 17° 0,619 (Redtenbacher), nach Setterberg (A. **211.** 100) bei:

0	10	17	25	35	50	65	80°
0,19	0,29	0,38	0,49	0,69	1,235	2,38	5,29

Saures Cäsiumsulfat $CsHSO_4$. Wird Cs_2CO_3 mit überschüssiger H_2SO_4 erh. und bis zur vollständigen Verflüchtigung von H_2SO_4 geglüht, so bleibt eine wasserhelle Schmelze, die krystallisch erstarrt und deren Zusammensetzung $Cs_2S_2O_7$ ist. Aus der Lsg. kryst. $CsHSO_4$ in rhombischen, luftbeständigen Prismen (Bunsen).

Cäsiumoctosulfat $Cs_2O.8SO_3$ wird wie Kaliumoctosulfat dargestellt und stimmt in den Eigenschaften mit diesem überein. Beim starken Erhitzen verliert es SO_3 und geht in $Cs_2S_2O_7$ über (Weber, B. 17. 2500).

Cäsium und Stickstoff.

Cäsiumnitrat $CsNO_3$; MG. 194,59; 100 Thle. enthalten 68,19 Cs, 7,20 N, 24,61 O. Darstellung wie bei Rb_2NO_3. Kryst. beim langsamen Erkalten in glasglänzenden Prismen des hexagonalen Systems; bei schneller Krystallisation in langen, spiessigen Prismen. Schmilzt unterhalb Glühhitze, verliert bei stärkerem Erhitzen O und geht in Nitrit über. Letzteres zerfällt unter Aufnahme von H_2O und CsOH bleibt zurück. Löslichkeit bei 3,2° 10,58; in absolutem Alk. wlösl. (Bunsen).

Cäsium und Kohlenstoff.

Cäsiumkarbonat Cs_2CO_3; MG. 325,25; 100 Thle. enthalten 81,60 Cs, 3,68 C, 14,72 O. Darstellung wie bei Rb_2CO_3. Scheidet sich aus der Lsg. in wasserhaltigen Kryst. ab, die an der Luft rasch zerfliessen und beim Erhitzen das wasserfreie Salz als sandige, weisse, hygroskopische Masse hinterlassen. Aus der alkoholischen Lsg. scheiden sich bisweilen lange Nadeln ab. Das wasserfreie Salz schmilzt mit Rothglut und verdampft bei Weissglut, ohne CO_2 zu verlieren. Die wässerige Lsg. reagirt und schmeckt alkalisch. Löslichkeit in absolutem Alk. bei 19° 11,1; beim S. 20,1 (Bunsen).

Saures Cäsiumkarbonat $CsHCO_3$ entsteht aus dem vorigen beim Verdunsten der Lsg. in einer mit CO_2 ges. Atmosphäre in luftbeständigen Prismen, die schwach alkalisch reagiren. Aus der Lsg. entwickelt sich beim Kochen CO_2 (Bunsen).

Cäsium und Fluor.

Cäsiumsiliciumfluorid Cs_2SiFl_6 fällt beim Vermischen der Lsgn. von CsCl und $CuSiFl_6$ mit Alk. als krystallinisches Pulver; kryst. aus der wässerigen Lsg. in Octaëdern oder Würfeln. SG. 3,375 bei 17°. In 106 Thln. H_2O von 17° lösl., leichter in heissem H_2O, unlösl. in Alk. (Preis, J. pr. 103. 410; J. 1868. 195).

Cäsium und Bor.

Cäsiumborat $Cs_2O,3B_2O_3$, als krystallinischer Niederschlag bei Einwirkung von alkoholischer Lsg. von H_3BO_3 auf alkoholische Lsg. von CsOH erhalten (Reischle, Z. f. anorg. Ch. 4. 166; Ch. C. **1893**. [2] 355).

Cäsiumborfluorid $CsFl,BFl_3$, Löslichkeit bei 20° 0,92, bei 100° 0,04 (Godeffroy, B. 9. 1364).

Cäsium und Wolfram.

Cäsiumsilicowolframat $Cs_8SiW_{12}O_{42}$ wird wie das entsprechende Rb-Salz dargestellt, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, in H_2O schwer lösl. Löslichkeit bei 20° 0,005, bei 100° 0,52. In Alk. vollkommen unlösl., ebenso in HCl-haltigem H_2O, in ammoniakalischem dagegen lösl. (Godeffroy, B. 9. 1364).

Schellbach.

Ammonium.

NH_4.

'erbindungen der Alkalimetalle schliessen sich nach den n (z. B. den krystallographischen, der Löslichkeit), sowie hemischen Verhalten die Salze des NH_3, d. h. die Verdes NH_3 mit Säuren an. Diese Beziehungen legten e NH_3-Salze als Verbindungen eines den freien Alkaliılichen Radikals mit den Säureresten anzusehen. Die Zuıng dieses hypothetischen Radikals, Ammonium, ist, wie ımmensetzung der Salze ersichtlich, NH_4. Der allgemeinen ıe von NH_3-Salzen (aus NH_3 und der Säure) und dem Verben, sich leicht in NH_3 und die Säure zu dissociiren, scheint ner anderen Anschauung, wonach die NH_3-Salze Doppelı von NH_3 und der Säure sein sollten, viel mehr zu entı dem (analog K und Na) einwerthigen Radikal NH_4 muss N fünfwerthig sein, während in den Doppelverbindungen ch dem Wesen dieser Verbindungen N dreiwerthig bleibt. nd alle die für die Fünfwerthigkeit des N in den NH_4-Verorgebrachten Beweisgründe ebensowohl Stützen für die der Existenz eines NH_4-Radikals (siehe darüber besonders ınd Lecco, sowie Ladenburg, B. 8. 233, 936; **10.** 43, ·54, 1152, 1634).

ın Eigenschaften seiner Verbindungen ist zu schliessen, dass NH_4, wenn es in freiem Zustande besteht, wie K und Na Natur besitzen muss. Die Darstellung von NH_4 selbst ist gelungen (wahrscheinlich ist es im freien Zustande nicht ;), dagegen sind das Amalgam und einige andere Verbindungen ·en Eigenschaften sicher auf die metallische Natur von NH_4 ssen. Bei der Elektrolyse von wässerigem oder festem NH_4Cl ositiven Pol NH_3 und H auf; wenn aber der positive Polcksilber taucht, so verwandelt sich dieses unter bedeutendem ı in ein Amalgam, das dem Kalium- und Natriumamalgam sehr aber leicht (schon beim Oeffnen des Stroms) in Hg, NH_3 llt (Davy, Gilb. 33. 247; Seebeck, Gehlen's Journ. f. Chem. 5. 482; siehe auch Graham-Otto III. 1. (1884) iumamalgam, in eine kalt ges. Lsg. von NH_4Cl gebracht, ·k an, indem es sich mit NH_4Cl nach der Gleichung um- + $2Na + 2NH_4Cl = 2NaCl + (NH_4)_2Hg_n$. Ammonium-

amalgam ist metallglänzend, weich und schwammig, leichter als H_2O, wird (nach Grove) bei starkem Abkühlen dunkelgrau, fast schwarz; das aus Natriumamalgam bereitete ist etwas beständiger. Dass in dem Amalgam in der That NH_4 oder vielmehr $(NH_4)_2$ enthalten ist, ist deswegen anzunehmen, weil in ihm NH_3 und H in dem konstanten Volumverhältniss 2:1 ($2NH_3$ auf H_2) enthalten sind; wahrscheinlich besteht aber das NH_4 in dem Amalgam nicht in metallischem, sondern in gasförmigem Zustande, denn die Volumveränderungen mit zunehmendem Drucke entsprechen dem Mariotte'schen Gesetz (Seely, Ch. N. **21**. 265; Rontledge, Ch. N. **26**. 210). Auffallen muss dagegen, dass Ammoniumamalgam nicht wie Natriumamalgam reduzirend wirkt (Landolt, Suppl. **6**. 346); darnach wäre ein Radikal von der Eigenschaft des Na nicht vorhanden, also H an NH_3 nicht chemisch gebunden.

Die Alkalimetalle lösen sich in flüss. NH_3 zu lebhaft gefärbten, metallglänzenden Flüss. Man kann diese vielleicht als substituirtes NH_4 (oder richtiger wohl NH_4—NH_4) betrachten, in dem die H-Atome zum Theil durch Metallatome ersetzt sind (Weyl); nach Seely (Ch. N. **22**. 217; **23**. 169; Ch. C. **1871**. 2. 353) sind die Alkalimetalle einfach gelöst). Unter starkem Druck absorbiren die Alkalimetalle, wie auch die Amalgame derselben NH_3, färben sich zunächst gelblich, dann kupferroth, zuletzt schön blau (nach Weyl entsteht zuerst $(KNH_3)_2$ oder $(K_2NH_2)_2$, zuletzt Wasserstoffammonium $(NH_4)_2$). Ein Gemenge von Na mit BaO, ZnO, CuO, HgO oder AgCl gibt, der Wirkung von flüss. NH_3 ausgesetzt, zunächst rothes Natriumammonium, das unter Farbenwechsel (über Rubin- und Purpurroth in Blau) zu einer Flüss. wird, welche die NH_4-Verbindungen jener Metalle, z. B. $Ba(NH_3)_2$, $Zn(NH_3)_2$ etc. enthält. Wendet man statt der genannten Oxyde oder Chloride NH_4Cl an, so wird Wasserstoffammonium $(NH_4)_2$ selbst frei, das sich in dem flüss. NH_3 mit tiefblauer Farbe löst. Bei gelinder Erwärmung werden die NH_4-Metalle in Metall und NH_3, Weyl's Wasserstoffammonium in NH_3 und H zerlegt (Weyl, P. A. **121**. 601; **123**. 350; Ch. C. **1864**. 603; **1865**. 55; J. **1864**. 163). Nach Kern (Ch. N. **32**. 152) besteht das Wasserstoffammonium wesentlich aus Kaliumamid NH_4K, das leicht in NH_3 und NK_3 zerfällt. Warren dagegen gibt an (B. **19**. 98c), NH_4 (oder $[NH_4]_2$) aus einem Gemenge NH_4Cl und einer Legirung von Zn und Fe beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr erhalten zu haben. Joannis fand, dass aus der Lsg. von K oder Na in flüss. NH_3 beim Abdunsten des NH_3 ein fester Körper abgeschieden wird, dessen Zusammensetzung zwischen Na + 0,95NH_3 und Na + 1,33NH_3 schwankt. Neuerdings wurde nachgewiesen, dass die Dissociationstension von Natriumammonium gleich der Tension des flüss. NH_3 ist und diese Uebereinstimmung auch für sehr verschiedene Tn. besteht (Joannis, C. r. **109**. 900; Ch. Ch. **1890**. [1] 155; Moutier, C. r. **110**. 518; Ch. C. **1890**. [1] 851; Bakhuis-Roozeboom, C. r. **110**. 134; Ch. C. **1890**. [1] 667). Die Wärmetönung bei Vereinigung von NH_3 (flüss.) mit Na (fest) zu dem festen Natriumammonium ist +800 cal., ebenso für K +1900 cal. (Joannis, C. r. **109**. 965; Ch. C. **1890**. [1] 210).

Bei der Elektrolyse einer Lsg. von Eisenoxydsalz mit NH_4Cl lagert sich am negativen (Cu-) Pol eine poröse, schwammige Masse

ab, die getrocknet nach NH_3 riecht und in kochendem H_2O viel H entwickelt; vielleicht eine Legirung von Fe mit NH_4 (Meidinger, Ch. C. **1862**. 78).

Wirkt flüss. NH_3 auf ein Gemenge von K und KOH ein, so entsteht zunächst Kaliumammonium, das aber sehr bald unter Entwickelung von NH_3 und H in Kaliumammoniumoxyd $(KNH_3)_2O$ übergeht, eine weisse, glimmerglänzende Masse, die an feuchter Luft und in H_2O (in dem sie sich löst) NH_3 verliert; beim Erhitzen derselben entstehen ausser NH_3 Kaliumamid und H_2O. Auch beim Ueberleiten von lufthaltigem NH_3 über K bei 100° wurde diese Verbindung erhalten (Weyl, P. A. **123**. 350; J. **1864**. 163). Trockener O wird von Natriumammonium, in flüss. NH_3 gelöst, bei —50° rasch absorbirt; die anfangs braunrothe Lsg. entfärbt sich und setzt gelatinöses **Dinatriumammoniumhydroxyd** $Na_2O.NH_3 = (NNa_2H_2)OH$ ab. Bei fortgesetzter Einwirkung von O bildet sich das Natriumoxyd Na_2O_3 (Joannis, C. r. **116**. 1370; Ch. C. **1893**. [2] 254). Bei der Einwirkung von N_2O auf Natrium- oder Kaliumammonium entstehen Natrium- resp. Kaliumamid, mit einem Ueberschuss von N_2O bildet sich auch das K- resp. Na-Salz der Stickstoffwasserstoffsäure N_3K bezw. N_3Na. NO, in Natriumammonium geleitet, gibt das Hyponitrit NaNO (Joannis, C. r. **118**. 713; Ch. C. **1894**. [1] 853).

Vorkommen der Ammoniumverbindungen. Siehe bei NH_3. In der Natur finden sich die folgenden NH_3-Salze und Doppelsalze: Ammoniumbikarbonat, Ammoniumnitrit und -nitrat sind oft in der Luft und im Regenwasser (namentlich das Karbonat) enthalten. Viele Mineralwässer enthalten Salmiak, Ammoniumsulfat etc. Manche Sorten Steinsalz und Kochsalz sind salmiakhaltig, im Stassfurter Rohkarnallit kommen in 100 g ca. 0,01 g NH_4Cl vor (Diehl, Ch. Z. **13**. 64; Ch. C. **1889**. [1] 271). Produkte vulkanischer Prozesse sind $NH_4Cl, (NH_4)_2SO_4$, Ammoniummagnesiumsulfat, Ammoniumborat (Borsäurelagunen). Natriumammoniumphosphat $NaNH_4HPO_4$, Ammoniumbikarbonat, ein Doppelsalz $K_7(NH_4)_2H_3(SO_4)_6 + 4H_2O$ (Wibel, B. **7**. 394) etc. kommen im Guano als Zersetzungsprodukte vor. Phosphorsaure Ammoniakmagnesia $MgNH_4PO_4$ (Struvit) entsteht in ehemals mit Harn getränktem Boden (Gmelin-Kraut I. 2. 487).

Charakteristik und Erkennung der Ammoniumverbindungen. Die NH_4-Salze sind krystallisirbar und isomorph mit den K-Salzen; Isomorphie findet nicht statt bei den Dithionaten, den Thiosulfaten und Pyrosulfiten von NH_4 und K (Fock und Klüss, Zeitschr. f. Krystallogr. **14**. 340; B. **23**. 3149). Farblos, wenn die Säure ungefärbt. Die Reaktion ist schwach sauer, neutral oder alkalisch, der Geschmack meist stechend salzig. Ammoniumkarbonat, das neutrale Orthophosphat und Sulfid riechen bei gewöhnlicher T. ammoniakalisch. Die Salze sind meist in H_2O llösl., schwerlösl. sind nur manche Doppelsalze: Ammoniakalaun, Ammoniumplatinchlorid, Ammoniumbitartrat, -perchlorat, -pikrat.

Die Haloidsalze sowie die Salze mit flüchtigen Säuren werden beim Erhitzen vollständig vergast, gewöhnlich unter Dissociation; ... bei gewöhnlicher T. und namentlich auch beim Abdampfen der wäs...

Lsgn. verlieren viele einen Theil des NH_3 (siehe Gladstone, J. **1859.** 118; Brücke, A. W. **57.** [2] 20; Ch. C. **1868.** 376; J. **1868.** 869). Die NH_4-Salze mit nicht- oder schwerflüchtigen Säuren hinterlassen beim Erhitzen entweder unzersetzte Säure (Phosphorsäure etc.), oder es wirkt NH_3 reduzirend auf die Säure (z. B. Chromsäure, H_2SO_4, HNO_2, HNO_3). Die starken Basen (Alkalien, Erdalkalien, Bleioxyd etc.) treiben HN_3 aus. Zn, Fe oder die Legirung beider entwickeln aus den Lsgn. der NH_4-Salze H.

Der Alkoholflamme ertheilen die NH_4-Salze eine blaue oder violette Färbung (siehe Gmelin-Kraut I. 2. 505).

Ammonium und Sauerstoff.

Ob in der NH_3-Flüss. Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$ enthalten, ist noch nicht sicher festgestellt. Der Umstand, dass die Löslichkeit von NH_3 in H_2O dem Dalton-Henry'schen Gesetz nicht entspricht, begünstigt allerdings die Annahme eines Hydroxyds. In den thermischen Eigenschaften lässt NH_3-Flüss. keine Beziehung zu den Alkalien erkennen, denn die Bildungswärme einer Flüss. von der Zusammensetzung $NH_4(OH)$ besitzt nicht den nach dem Gesetz der thermischen Konstanten (von Tommasi) berechneten Werth (+54200 cal.), sondern beträgt nur +21000 cal. (Tommasi, C. r. **98.** 812; Ch. C. **1884.** 418).

Ammonium und Chlor.

Ammoniumchlorid.

Chlorammonium, Salmiak.

NH_4Cl; MG. 53,38; 100 Thle. enthalten 33,74 NH_4, 66,26 Cl.

Vorkommen. In der Nähe von Vulkanen (z. B. Vulcano), in Steinkohle, Eisenerzen, im Steinsalz und Carnallit, Mineralwässern (siehe bei NH_4); auch in thierischen Secreten und Excreten findet es sich in geringer Menge.

Bildung und Darstellung. Gleiche Volumen HCl- und NH_3-Gas vereinigen sich unter Verdichtung und Wärmeentwickelung, doch ist das Eintreten der Reaktion durch einen wenn auch nur sehr geringen Gehalt der Gase an H_2O bedingt. In ganz trockenem Zustande vereinigen sich HCl und NH_3 nicht (Baker, Ch. N. **67.** 263; Hughes, Phil. Mag. [5] 35. 531). Entsteht nach French (Ch. Soc. Ind. **7.** **735**; B. **19.** 80c; Ch. C. **1891.** [1] 119), wenn Luft mit Wasserdampf über ein Gemenge aus Kohle (oder organ. Substanz), NaCl und Pyriten geleitet wird: $2NaCl + H_2SO_3 + 3H_2O + C + 2N = 2NH_4Cl + Na_2SO_4 + CO_2$.

NH_4Cl wurde früher hauptsächlich als Verbrennungsprodukt des

ır NaCl enthaltenden) Kameelmistes und zwar durch Sublimation aus Ɩuss gewonnen. Geringe Mengen lieferten (wie auch gegenwärtig die natürlichen Vorkommen (namentlich auch Vulcano). Man stellt NH_4Cl im grossen Maassstabe aus den wässerigen Flüss. dar, welche ei der Verarbeitung N-haltiger, organischer Substanzen fortgehen-)estillationsprodukte, darunter besonders NH_3, enthalten; daher ist benprodukt bei der Fabrikation von Blutlaugensalz und Knochen- . Hauptmaterial für die Gewinnung von NH_4Cl, wie auch der en anderen NH_4-Verbindungen ist aber das Theer- oder Gaswasser łasfabriken. Die Bestandtheile des Gaswassers sind hauptsächlich oniumkarbonat, Schwefelammonium, Ammoniumcyanid etc. Ein ıer Salmiak lässt sich durch einfache Neutralisation mit HCl dar- ı, wobei alle vorhandenen NH_4-Salze in NH_4Cl umgewandelt ›n; war die Steinkohle NaCl-haltig, so enthält das Gaswasser schon l fertig gebildet. In der Regel wird aber durch Kalkmilch alles Gas ausgetrieben und sogleich in HCl geleitet. Durch doppelte tzung gewinnt man NH_4Cl aus Ammoniumbikarbonat und NaCl, , $MnCl_2$ oder $CaCl_2$ (Gentele, Ch. C. 1879. 688), aus $(NH_4)_2SO_4$ NaCl (in Lsg. oder auch durch Sublimation). Hennebutte und ıard (B. 12. 2389) und Duboc und Heuzey (D. 279. 94; Ch. C. [1] 437) zersetzen Ammoniumbikarbonat bezw. $(NH_4)_2SO_4$ durch)oppelchlorür von Fe und Ca, erhalten aus Eisenerzen, HCl und . Das nach den angegebenen Methoden gewonnene NH_4Cl ist ı und gelblich gefärbt; zur Reinigung wird es umkryst. oder der mation (häufig unter Zusatz von Kohle) in eisernen Kesseln, Töpfen Glaskolben unterworfen. Bei der Fabrikation des NH_4Cl ist Fe en Gefässen, der rohen HCl) sorgfältig auszuschliessen, weil es, ıl in den NH_4Cl hineingelangt, auch durch Sublimation nicht ab- eiden ist. Die Trennung des Fe vom NH_4Cl gelingt nur, wenn vor der Sublimation oder dem Umkryst. aus H_2O saures Calcium-)hat oder Ammoniumphosphat beimischt.

Durch Sublimation wird NH_4Cl in Broten von vollkommen weisser, ender Farbe erhalten; der aus H_2O kryst. enthält oft nicht un- ıtende Mengen NaCl, Na_2SO_4 etc.

Stas verfährt bei der Darstellung von völlig reinem NH_4Cl (der ntlich frei von organischen Salzen sein soll) folgendermaassen: ges. Lsg. wird mit HNO_3 (vom SG. 1,4) gekocht bis zum Auf- ı der Cl-Entwickelung, die verd. Flüss. mit Aetzkalk erh., das eichende NH_3 mit HCl neutralisirt und das beim Erkalten sich heidende NH_4Cl in einem Kolben von hartem Natronkaliglas nirt (aus gewöhnlichem Glas nimmt NH_4Cl Spuren von Na Man kann auch $(NH_4)_2SO_4$ mit Vitriolöl erhitzen, die dunkle e vorsichtig mit HNO_3 behandeln und aus dem so gereinigten t wie oben NH_3 und NH_4Cl darstellen (Stas, Atomg. u. Proport. . 49).

Eigenschaften. Octaëder des regulären Systems, mit Würfel- anderen Flächen, zu federähnlichen Gebilden an einander gereiht, g verzerrt und dann vom Aussehen der Skalenoëder; zuweilen nen auch tetragonale Krystallformen vor. Kryst. in der trapezo- chen Hemiëdrie (Naumann, J. pr. 50. 11, 310; Buchner, A. Ph.

[2] **147**. 53). Geisenheimer und Leteur (C. r. **110**. 576; Ch. C. **1890**. [1] 794) beobachteten spitze Rhomboëder (aus Waschwässern von Platindoppelchloriden kryst.) (?) Geschmack scharf salzig, Reaktion neutral. SG. 1,45 (Wattson), 1,50 (Kopp), 1,522 (Schröder: Schiff, A. **108**. 23), 1,528 (Mohs), 1,533 bei 3,9° (Joule und Playfair, J. **1847/48**. 58), 1,55 (Buignet, J. **1861**. 15). Bei gewöhnlicher T. nicht flüchtig (Faraday), verflüchtigt sich schon bei Wasserbad-T. nicht unbeträchtlich (49% in 269 Stunden) (Kraut, Z. f. anorg. Ch. **5**. 278), verdampft nahe bei Rothglut und sublimirt als lockeres Krystallpulver. Stas erhielt durch Sublimation zwei Modifikationen: im NH_3-Strom eine farblose, durchscheinende und dichte, im Vakuum bei möglichst niedriger T. eine durchsichtige, stark lichtbrechende. Beide Modifikationen besitzen verschiedenes SG.

In H_2O unter starker Wärmeabsorption lösl., Löslichkeit unter 718 mm Druck und bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110°
28,4	32,84	37,28	41,72	46,16	50,60	55,04	59,48	63,92	68,36	72,80	77,24

(Mulder, J. **1866**. 66).

Nach Hauer (J. pr. **103**. 114; J. **1868**. 36) ist die Löslichkeit bei:

10	11	18,75°	beim Sied.
33,3	33,7	36,7	87,3

SG. bei dem Prozentgehalt:

5	10	15	20	25	26,197	
1,0158	1,0308	1,0452	1,0593	1,0730	1,0760	(Gerlach, J. **1859**. 42) bei 15°
1,0145	1,0293	1,0438	1,0579	1,0714	—	(Schiff, A. **110**. 74) bei 19°.

SG. der bei 15° ges. Lsg. 1,0752 (Michel und Krafft, A. ch. [3] **41**. 471; J. **1854**. 295). Sied. der ges. Lsg. bei 115,8° und 718 mm Druck 115,8° (Alluard). In absolutem Alk. wlösl., in 100 Thln. Alk. vom SG. 0,939 bei 18° 12,6 Thle. (Gerardin, A. ch. [4] **5**. 129; J. **1865**. 66); in 14 Thln. kochendem, absolutem Alk. 1 Thl. (Wenzel). Die Löslichkeit in wässeriger HCl unterliegt den gleichen Regelmässigkeiten, wie sie für die Lsg. von NaCl in dieser Säure bemerkt wurden (siehe NaCl) (Engel, C. r. **102**. 619; Ch. C. **1886**. 341; Jeannel, C. r. **103**. 381). Nach Ditte (A. ch. [5] **22**. 514) löst reine Salzsäure, enthaltend 60 HCl auf 100 H_2O, bei 12° 3,7 Thle. NH_4Cl.

Die Lsgn. absorbiren reichlich NH_3 und zwar solche, in denen auf 100 ccm H_2O:

		13,56 g und	27,2 g NH_4Cl kommen
bei	0°	87,25 g NH_3	84,00 g NH_3
„	8°	69,75 g „	66,75 g „
„	16°	56,75 g „	54,50 g „

(Raoult, A. ch. [5] **1**. 268).

Ueber Eigenschaften der Lösungsgemische von NH_4Cl mit $NaNO_3$, KCl, NaCl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ siehe Rüdorff (B. **6**. 643, 482), mit $KClO_3$, KCl, KNO_3 siehe Gmelin-Kraut (II. **1**. 108, 109), mit NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4 ebenda (II. **1**. 222, 223). Optische Refraktion einer verd. Lsg. von NH_4Cl: $\mu = 0{,}370$, Molekularrefraktion $(\mu.M) = 19{,}9$ (Doumer, C. r. **110**. 40).

Spez. Wärme von NH_4Cl zwischen 15 und 45° 0,373 (Kopp, Spl. III. 1. 289), zwischen 23 und 100° 0,3908 (Neumann, P. A. **126**. 123), der Lsgn.: $NH_4Cl + 7,5 H_2O = 0,760$, $NH_4Cl + 50 H_2O = 0,937$, $NH_4Cl + 200 H_2O = 0,982$ bei 18° (J. Thomsen, P. A. **142**. 337); von Lsgn., enthaltend auf 2 Aeq. NH_4Cl:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,8850	0,9382	0,9670	zwischen 20 und 25°
Mol.-Wärme	891	1789	3585	

(Marignac, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] 55. 113; Ch. C. **1876**. 289).

Latente Verdampfungswärme 706000 cal. (Marignac, A. **149**. 354).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +75790 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 76). Neutralisationswärme von $(2NH_3 + H_2O)$ gelöst + 2HCl (gelöst) = +24540 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 316), +24900 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 189), von NH_3 (Gas) + HCl (Gas) = +41900 cal. (J. Thomsen l. c. II. 75), +42500 (Berthelot l. c.). Lösungswärme —3880 cal. (J. Thomsen l. c. III. 187), die Verdünnungswärme ist negativ und unbedeutend (J. Thomsen l. c. III. 109). Reaktionswärme: NaOH (gelöst) + NH_4Cl (gelöst) = +1070 cal. (Berthelot, B. **8**. 980). Beim Verdampfen zerfällt NH_4Cl in NH_3 und HCl. Diese Dissociation ist gekennzeichnet durch die D.; während sie für gasförmiges NH_4Cl nach der Berechnung 1,847 ist, fanden Bineau (A. ch. **68**. 416) sie = 0,89 (die Hälfte), Deville und Troost (C. r. **49**. 223; **56**. 891; A. **113**. 42; **127**. 274) = 1,01 bei 350° (entsprechend 17,2% NH_4Cl-Dampf und 82,8% NH_3 und HCl-Gas), bei 1040° = 1,00. Neuberg allein beobachtete die D. 1,68 bis 1,71, bei welcher die Dissociation des NH_4Cl-Dampfes nur gering sein konnte (B. **24**. 2543; Ch. C. **1891**. [2] 788).

D. bei verschiedenen Tn., in Luft und in einer NH_3-Atmosphäre nach Pullinger und Gardner (Ch. N. **63**. 80; Ch. C. **1891**. [1] 487):

bei	in Luft	in NH_3
Rothglut	0,926	—
448°	0,983 bis 0,932	0,939 bis 0,944 bis 1,009
360°	0,944	1,128 bis 1,141
300°	0,9982 bis 0,986 bis 0,85	nur unbeträchtliche Mengen verflüchtigt.

Gegenüber der Annahme von Deville, dass dem NH_4Cl eine abnorme D. zukomme, ist nach den folgenden Beobachtungen die Dissociation von NH_4Cl im Gaszustande als erwiesen zu erachten (H. Kopp, A. **105**. 391; **127**. 113): NH_4Cl-Dampf zeigt zum Theil (das spez. leichtere Gas) alkalische, zum Theil (das spez. schwerere) saure Reaktion (Vorlesungsversuche von Böttinger, B. **11**. 2004; Tommasi, B. **14**. 353; Blochmann, B. **24**. 2765; Ch. C. **1891**. [2] 788). Bei der Diffusion durch ein Diaphragma (Asbestpfropfen) trennen sich HCl und NH_3 und können gesondert nachgewiesen werden (Apparate von Pebal, A. **123**, 190; J. **1862**. 5; Than, A. **131**. 129; J. **1864**. 77). Bei 350° vereinigen sich HCl und NH_3 nicht zu NH_4Cl, weshalb auch keine bemerkenswerthe T.-Aenderung beim Vermischen der Gase zu beobachten ist (Than l. c., gegen Deville, C. r. **56**. 729; A, **127**. 108; J. **1863**. 40; C. r. **59**. 1157; J. **1864**. 80). Marignac fand (B. **1**. 252), dass die latente Verdampfungswärme von NH_4Cl (706000 cal.) fast übereinstimmt mit der Vereinigungswärme von HCl und NH_3 im

gasförmigen Zustande (715500 cal. nach Favre und Silbermann), Horstmann bestätigte diese Beobachtung (B. **2**. 137, daselbst auch Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dampftension von T. und Druck). Siehe ferner Wanklyn (Phil. Mag. [4] **29**. 112; J. **1864**. 82), Kekulé (A. **106**. 143), Cannizzaro (J. **1859**. 12), Wurtz (Répert. chim. **2**. 38; J. **1859**. 30), Marignac (J. **1863**. 41; J. **1864**. 83), Wanklyn und Robinson (C. r. **56**. 1237; J. **1863**. 40), Poggiale (J. Pharm. [4] **1**. 369); Nachweis der übrigen Litteratur siehe in Gmelin-Kraut (I. **2**. 567).

Auch in wässeriger Lsg. zersetzt sich NH_4Cl beim Erhitzen in NH_3 und HCl (Fittig, A. **128**. 189; J. **1863**. 174); die Lsg. verliert zuerst NH_3 und reagirt dann sauer; der Dampf einer Salmiaklsg. reagirt schon beim Erwärmen der Lsg. auf 37° alkalisch (Leeds, Am. **1874**. [3] **7**. 197). Zuletzt verflüchtigt sich mit NH_3 auch etwas HCl (Fittig, A. **128**. 189; J. **1863**. 174; Dibbits, B. **5**. 820).

K entwickelt beim Erhitzen mit NH_4Cl 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H (Davy); auch andere Metalle, wie Fe, wirken in gleicher Weise. Bei Einwirkung von HNO_3 entsteht hauptsächlich NO, daneben in geringer Menge Cl und NOCl (Mathews, Ch. N. **58**. 263; Ch. C. **1889**. [1] **8**). Aus der siedenden Lsg. macht KNO_2 N frei nach der Gleichung: $NH_4Cl + KNO_2 = KCl + 2H_2O + N_2$ (Wright, Ch. N. **43**. 244; Ch. C. **1881**. 402). Schmelzendes KNO_3 wirkt sehr heftig (unter Lichterscheinung) ein; die Natur der Zersetzungsprodukte hängt von der T. ab; gewöhnlich entstehen KCl, NH_3, N_2O_3, wahrscheinlich auch N. Wird KNO_3 in Lsg. verwendet, so entweicht nur N (Tommasi, Ch. N. **43**. 241; B. **14**. 1561; Ch. C. **1881**. 401). NH_4Cl wandelt in der Glühhitze viele Salze und Oxyde in Chloride um. Bei der Elektrolyse werden weder H noch N frei; am positiven Pol scheidet sich ein Tropfen Chlorstickstoff ab (Böttger; Kolbe, A. **64**. 236). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. **2**. 568). NH_4Cl kryst. mit KCl und NaCl in den mannigfaltigsten Verhältnissen zusammen; mit KCl stets in Würfeln; aus Lsgn., die auf 1 Aeq. NaCl 1 bis 53 Aeq. NH_4Cl enthalten, in Nadeln (Chevreul, C. r. **85**. 493).

Anwendung. In der Medizin, beim Verzinnen und Verzinken von Cu, Fe, Messing, beim Löthen, in der Zeugdruckerei, Farbenfabrikation und zur Herstellung anderer NH_4-Verbindungen.

Troost zeigte (C. r. **88**. 578; Ch. C. **1879**. 323), dass HCl und NH_3 auch in anderen Verhältnissen als zu gleichen Aequivalenten sich vereinigen. Wird HCl-Gas mit einem grossen Ueberschuss von NH_3-Gas neutralisirt, die Verbindung dest. und das Destillat stark abgekühlt, so scheiden sich die folgenden Verbindungen ab:

Chlorwasserstofftetrammoniak $HCl, 4NH_3$, S. +7°; nach der Dampftension ist diese Substanz als Verbindung anzusehen.

Chlorwasserstoffheptammoniak $HCl, 7NH_3$, S. —18°, erstarrt bei —40°. Bei beiden Verbindungen nimmt die Dissociationsspannung mit der T. rasch zu.

Chlorjodammoniumchlorid NH_4Cl, JCl_3 kryst. aus der Lsg. von NH_4JO_3 in konz. HCl. Beim Einleiten von Cl in konz. Lsg. von NH_4J; beim Vermischen von NH_4Cl-Lsg. mit wässerigem JCl_3. Goldgelbe

Nadeln, die beim Erhitzen verdampfen und bei längerem Erhitzen alles JCl_3 abgeben. In 38,5 Thln. H_2O von 15°, in 6,9 Thln. siedendem H_2O lösl. (Rammelsberg, P. A. 44. 555; Berz. J. 19. 238). NH_3, KOH, NaOH fällen aus der Lsg. J. Verhalten im übrigen wie bei KCl,JCl_3 (Filhol, J. P. 25. 441; Berz. J. 20. [2] 110).

Ammoniumhypochlorit. Eine Mischung von HClO (sehr verd.) und NH_3 entfärbt Indiglsg., entwickelt aber beständig N (Balard). Eine ähnliche Flüss. erhält man aus wässerigem Chlorkalk mit einem Gemisch aus Ammoniumkarbonat und NH_3 (Soubeiran, A. ch. 48. 141). Ein Gemisch von Chlorwasser mit einem Ueberschuss von NH_3 riecht wie HClO, wirkt stark oxydirend (zerstört Indigo, bläut KJ-Stärke etc.), verliert aber diese Eigenschaften bald und entwickelt N (Schönbein, J. pr. 84. 385; J. 1861. 143). Beim Vermischen äquivalenter Mengen eines Hypochlorits mit einem NH_4-Salz wird kein Cl entwickelt; in der Flüss. ist eine leicht zu verflüchtigende Verbindung enthalten, die abdest. werden kann und aus gleichen Aeq. HClO und NH_3 zusammengesetzt ist: sie wirkt ebenfalls stark oxydirend. Die gleiche Eigenschaft erlangt die Lsg. von NH_4Cl bei der Elektrolyse (Armstrong vermuthet darin eine Verbindung NH_2Cl oder eine ähnliche) (Cross und Bevan, Ch. N. 61. 117; Soc. 1890. 22; Ch. C. 1890. [1] 667; B. 24. 689c).

Ammoniumchlorit. Die Lsg. von chloriger Säure gibt beim Sättigen mit überschüssigem NH_3 eine bleichende Flüss., welche sich beim Eindampfen zersetzt (Millon).

Ammoniumchlorat NH_4ClO_3; MG. 101,26; 100 Thle. enthalten 17,74 NH_4, 34,93 Cl, 47,28 O; wird durch Neutralisation von $HClO_3$-Lsg. mit NH_3 oder Ammoniumkarbonat, ferner durch doppelte Umsetzung von Baryum-, Strontium-, Calciumchlorat mit Ammoniumkarbonat, von $(NH_4)_2SiFl_6$ oder Ammoniumbitartrat (Woyfor, Phil. Mag. 23. 75; Berz. J. 24. 199), mit Kaliumchlorat erhalten (Gay-Lussac; Chenevix; Wächter; Berzelius; siehe auch Graham-Otto. III. 1884. 488). In kleinen Mengen entsteht NH_4ClO_3 beim Einwirken von Cl auf NH_3 (Schönbein; Fresenius, Fr. 2. 59; J. 1863. 157). Feine Nadeln oder wasserfreie Säulen (Wächter), von stechendem Geschmack. Zersetzt sich bei 102° (Wächter), explodirt bisweilen von selbst mit grösster Heftigkeit; mit brennbaren Körpern gemischt detonirt es durch Schlag (Mitscherlich, P. A. 52. 85); Zersetzungsprodukte (bei gelinder Erwärmung): Cl, N, wenig O, NH_4Cl (Vauquelin). In H_2O und verd. Alk. llösl., unlösl. in absolutem Alk. (Wächter, J. pr. 30. 321; Berzel. J. 24. 164).

Ammoniumperchlorat NH_4ClO_4; MG. 117,22; 100 Thle. enthalten 15,36 NH_4, 30,17 Cl, 54,47 O; aus dem Ba-Salz und $(NH_4)_2SO_4$ erhalten. Schlösing (C. r. 73. 1269; D. 203. 119) löst das beim Erhitzen von $NaClO_3$ bleibende Gemenge von NaCl und $NaClO_4$ in möglichst wenig H_2O, filtr. ausgeschiedenes NaCl (mit etwas $NaClO_3$) ab und vermischt heiss mit konz. NH_4Cl-Lsg.; nach dem Erkalten kryst. NH_4ClO_4 rhombisch, isomorph mit $KClO_4$ (Mitscherlich, P. A. 25. 300; Roscoe, A. 125. 346; J. 1861. 147). SG. 1,89

(Mittel) (Clarke, B. **12**. 1398). In 5 Thln. kaltem H_2O lösl., in Alk. wlösl. (Serullas, A. ch. **46**. 304). Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. für 1 g NH_4ClO_4 in 100 g H_2O 0,252°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 29,7 (Raoult, C. r. **98**. 810). Beim Erhitzen auf dem Pt-Blech zersetzt sich das Salz in NH_4Cl und Cl (und O?) (Groth), nach Berthelot (s. unten) in Cl, O und H_2O. Mit schwachem Königswasser verdampft, hinterlässt es keinen Rückstand (Schlösing).

Neutralisationswärme von $HClO_4$ (gel.) $+NH_3$ (gel.) $= +12900$ cal. Lösungswärme -6360 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen $+79700$ cal. Bei der Zersetzung: $NH_4ClO_4 = Cl + O_2 + N + 2H_2O$ (Gas) werden 38300 cal. frei (Berthelot, A. ch. [5] **27**. 218).

Ammonium und Brom.

Ammoniumbromid.

Bromammonium.

NH_4Br; MG. 97,76; 100 Thle. enthalten 18,42 NH_4, 81,58 Br.

Gleiche Volumen NH_3 und HBr vereinigen sich zu NH_4Br, ebenso die Lsgn. beider. NH_3-Flüss. gibt mit Br unter Entwickelung von N NH_4Br nach: $4NH_3 + 3Br = 3NH_4Br + N$. Farblose Säulen von scharf salzigem Geschmack, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren; nur zu Anfang entwickelt sich NH_3. SG. 2,379 bei 3,9° (Schröder), 2,266 (Bödecker), 2,327 (kryst.), 2,3394 (sublimirt) (Eder, M. **1880**. 948; B. **14**. 511). D. bei 440° 1,67, bei 880° 1,71 (die berechnete 1,69) (Deville und Troost, C. r. **56**. 891; J. **1863**. 37). Löst sich bei 10° in 1,51, bei 16° in 1,39, bei 30° in 1,23, bei 50° in 1,06, bei 100° in 0,78 Thln. H_2O, in 32,3 Thln. Alk. bei 15°, bei Siede-T. in 9,5 Thln., in 809 Thln. Ae. lösl. SG. der Lsgn. beim Prozentgehalt:

5	10	15	20	30	41,09
1,0326	1,0652	1,0960	1,1285	1,1921	1,2920

Beim Mischen von 25 g des Salzes mit 50 g H_2O von 15,1° wird die T. um 16,2° erniedrigt (Eder l. c.).

An der Luft färbt sich NH_4Br gelb und reagirt dann sauer. Die Lsg. gibt schon bei niedriger T. NH_3 ab, namentlich, wenn Luft durchgeleitet wird (bei 30°) (Eder l. c.). H_2SO_4 färbt die Lsg. gelb in Folge Bildung von Brombromammonium (Thümmel, A. P. [3] **26**. 1124; Ch. C. **1889**. [1] 180, 569). die Färbung verschwindet allmählich, während Entwickelung von N eintritt. Nach Bosetti (A. P. [3] **27**. 120; Ch. C. **1889**. [1] 411) rührt die Gelbfärbung von O-haltigen Verbindungen her, die auch beim Eintragen von Br in NH_3 auftreten sollen (Ammoniumhypobromit?).

Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen $+65350$ cal., bei der Vereinigung von NH_3 und HBr im gasförmigen Zustand $+45020$ cal. Lösungswärme -4380 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 75, 76; III. 187).

NH_4Br wird in der Photographie zur Herstellung von lichtempfindlichem AgBr verwendet.

Wie mit KBr und NaBr verbindet sich HBr auch mit NH_4Br; aus dem Produkt wird durch Hg H frei gemacht (Berthelot, A. ch. [5] 23. 98).

Ammoniumbromidammoniakverbindungen. Auf gleiche Weise wie die Ammoniumchloridammoniakverbindungen erhielt Troost (C. r. 92. 715; Ch. C. 1881. 296) entsprechende Verbindungen von NH_4Br.

$NH_4Br, NH_3 = HBr, 2NH_3$.

$NH_4Br, 3NH_3 = HBr, 4NH_3$. S. 6°. Kryst. in rhombischen Tafeln.

$NH_4Br, 6NH_3 = HBr, 7NH_3$. S. 20°. Die beiden letzteren zeigen die Eigenschaft der Ueberschmelzung.

Die beiden erstgenannten Doppelverbindungen erhielt Bakhuis-Roozeboom (Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas 4. 361; Ch. C. 1886. 498), indem er NH_4Br in Pulverform einem Strome von gasförmigem NH_3 aussetzte; es verwandelte sich alsdann das Pulver unterhalb 5° in eine kohärente Masse von der Zusammensetzung NH_4Br, NH_3. Der Dissociationsdruck einer Lsg. von NH_3 in NH_4Br ist bei Lsgn. mit 1,02 bis 0,09 Mol. NH_3 auf 1 Mol. NH_4Br und bei einer T. von —12° konstant (Kuriloff, J. russ. chem. phys. Ges. [1] 25. 170; Ch. C. 1893. [2] 467). Bei weiterem Zuleiten von NH_3 ging die Lsg. in eine farblose, ölige Flüss. über, deren Zusammensetzung nicht konstant war, aus der aber beim Abkühlen die Verbindung $NH_4Br, 3NH_3$ kryst. (S. derselben nach Bakhuis-Roozeboom 8,5°). Die beschriebene Flüss. ist eine Mischung beider Verbindungen, ihre Dampftension steigt mit der T., ist aber, nachdem $NH_4Br, 3NH_3$ abgeschieden und nur NH_4Br, NH_3 zurückgeblieben ist, bis zu einer bestimmten T. konstant. Der S. der Mischung ist niedriger als der von $NH_4Br, 3NH_3$ allein. Da die Dampftension sich mit der T. kontinuirlich ändert, so scheint es, dass in dem flüss. Gemische beider Verbindungen NH_3 ganz gleichartig gebunden ist und sich erst beim Festwerden Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen bilden.

Ammoniumtribromid entsteht beim Auflösen von Br in ges. Lsg. von NH_4Br. Säulenförmige (rhombische oder monokline) Kryst. von der Farbe des Kaliumbichromats, die an der Luft schnell alles Br verlieren und es an Schwefelkohlenstoff oder Chloroform abgeben (Bakhuis-Roozeboom, B. 14. 2398).

Ammoniumhypobromit. Die beim Vermischen von 10%iger, auf 0° abgekühlter NH_3-Flüss. mit Br erhaltene Lsg. enthält nach Maumené (C. r. 70. 147; Ch. C. 1870. 199) NH_2.HBr, nach Kraut vielleicht Hypobromit und NH_4Br (Gmelin-Kraut, I. 2. 560).

Ammoniumbromat, aus NH_3 und $HBrO_3$-Lsg. oder aus $Ba(BrO_3)_2$ und Ammoniumkarbonat in farblosen Nadeln von stechendem Geschmack erhalten, die regelmässig nach kurzer Zeit verpuffen, wobei H_2O, Br, N und O entstehen (Löwig; Rammelsberg, P. A. 52. 85).

Ammonium und Jod.

Ammoniumjodid.

Jodammonium.

NH_4J; MG. 144,54; 100 Thle. enthalten 12,46 NH_4, 87,54 J.

Bildungsweisen analog denen von NH_4Br. Beim Vermischen von Jodwasser mit NH_3-Flüss. entsteht neben NH_4J eine geringe Menge Ammoniumjodat. — Darstellung. Man fällt Eisenjodür mit Ammoniumkarbonat. Nach Jacobsen (N. J. Ph. **20.** 91; Ch. C. **1864.** 192; J. **1863.** 173) sind die Lsgn. gleicher Aeq. KJ und $(NH_4)_2SO_4$ miteinander zu mischen; K_2SO_4 wird durch Alk. (15% des angewandten H_2O) abgeschieden und die Lsg. zur Krystallisation eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von etwas Ammoniumtartrat) (Gmelin-Kraut, I. **2.** 556). Nach Beyer (D. **171.** 467) werden die Lsgn. von KJ und Weinsäure gemischt; aus der Flüss. scheidet sich in der Kälte Weinstein ab; das Filtr. wird mit Ammoniumkarbonat neutralisirt und dann zur Trockne eingedampft. Eigenschaften. Farblose Würfel vom SG. 2,498 (Bödeker). Verdampft bei Luftabschluss unzersetzt, bei Luftzutritt entsteht ein gelbes Sublimat. D. bei 440° 2,59, bei 860° 2,78 (berechnet 2,503) (Deville und Troost). Zerfliesslich, auch in Alk. llösl. Die Lsg. färbt sich an der Luft gelb und löst J zu einer dunkelbraunen Flüss. (s. unten). NH_4J-Dampf wird erst bei 360 bis 440° von HCl-Gas zersetzt (Hautefeuille, Bl. [2] **7.** 200; J. **1867.** 174); der Dampf von SO_3 erzeugt eine rothgelbe Masse unter Entwickelung von SO_2 (H. Rose). HJ greift das Salz bei 280° noch nicht merklich an (Berthelot, Bl. [2] **9.** 179). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +49310 cal., bei Vereinigung von NH_3 und HJ im gasförmigen Zustande +43460 cal. Lösungswärme —3550 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **1.** II. 75, 76; III. 187).

Ammoniumjodidammoniakverbindungen. HJ vereinigt sich mit NH_3 noch in folgenden Verhältnissen:

HJ,2NH$_3$;

HJ,4NH$_3$. S. —12°;

HJ,7NH$_3$. S. —27°. Bei der letzteren Verbindung ist die Dissociationsspannung bedeutend (für 0° 1250 mm) und steigt mit der T. sehr rasch (Troost, C. r. **92.** 715; Ch. C. **1881.** 296).

Jodammoniumjodid $NH_3J.J$ scheidet sich aus der Lsg. von NH_4NO_3 oder Ammoniumkarbonat mit KOH und J als braunschwarze Flüss. ab (Guthrie, Soc. [2] **1.** 239; Ch. C. **1864.** 36; J. **1863.** 173). Dieselbe Verbindung erhielt Seamon durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf J (Ch. N. **44.** 188; Ch. C. **1881.** 786). Zerfällt an trockener Luft in J und NH_3. In Alk. und Ae. lösl. H_2O zersetzt es in N, Jodstickstoff und eine rothbraune Lsg. von J, HJ und NH_4J (siehe Gmelin-Kraut, I. **2.** 557).

Ammoniumtrijodid. Die beim Lösen von J in NH_4J erhaltene

dunkelbraune Flüss. gibt beim Verdunsten über H_2SO_4 dunkelblaue Prismen, die in wenig H_2O lösl. sind, durch eine grössere Menge zersetzt werden (Johnson, B. 11. 1268).

Ammoniumhypojodit. Die Mischung von J-Wasser mit NH_3-Flüss. wirkt anfangs bleichend, verliert aber diese Eigenschaft bald; die Flüss. enthält endlich NH_4J und NH_4JO_3 (siehe Gmelin-Kraut, I. 2. 289, 495).

Ammoniumjodate. Neutrales, NH_4JO_3 scheidet sich als Krystallpulver beim Neutralisiren von HJO_3-Lsg. oder JCl mit NH_3 oder Ammoniumkarbonat aus; kryst. beim langsamen Verdunsten der Lsg. in farblosen Prismen des quadratischen Systems (Marignac, A. Min. [5] 9. 1). Ueber die Bildung aus J-Wasser und NH_3 siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 289, 495). SG. 3,315 (Mittel) bei 12,5° (Clarke, Am. [3] 14. 281). Die Kryst. wirken auf das polarisirte Licht; sie zersetzen sich bei 150° unter Zischen in J, H_2O, N und O (Rammelsberg). Mit HCl entsteht NH_4Cl, JCl_3 (s. oben).

$NH_4JO_3 + {}^1/_2 H_2O$ erhielt Ditte (A. ch. [6] 21. 147).

Ammoniumbijodat NH_4JO_3, HJO_3 aus vorigem und der äquivalenten Menge HJO_3. Glänzende Kryst.

Ammoniumtrijodat $NH_4JO_3, 2HJO_3$, aus 1 Aeq. NH_3 und 3 Aeq. HJO_3, aus den beiden vorigen durch einen Ueberschuss von HJO_3, ferner aus dem neutralen Salz und H_2SO_4 erhalten (Ditte l. c.; Blomstrand, J. pr. [2] 40. 335). Klare, trikline Prismen.

Ammoniumperjodate. Monoammoniumperjodat, Ammoniummetahyperjodat NH_4JO_4 entsteht beim Sättigen von Ueberjodsäurelsg. mit dem halben Aeq. NH_3 als krystallinischer Niederschlag oder (aus heisser Lsg.) in weissen, tetragonalen Kryst. Wird beim Erhitzen unter Detonation in J, N, O, NH_3 und H_2O zersetzt. In H_2O schwerlösl., die Lsg. reagirt sauer (Rammelsberg und Groth, P. A. 134. 379).

$NH_4JO_4 + 3H_2O$ erwähnt Ihre (B. 3. 316),

$NH_4JO_4 + 2H_2O$ Langlois (A. ch. [3] 34. 257; A. 83. 153).

Tetraammoniumperjodat, Ammoniumdimesohyperjodat $(NH_4)_4J_2O_9 + 3H_2O$ durch Neutralisation der Säure mit überschüssigem NH_3 in farblosen, rhomboëdrischen Kryst. erhalten, die bei 100° alles H_2O (zugleich mit etwas NH_3) verlieren und bei 170° verpuffen (Rammelsberg l. c.).

$(NH_4)_2Li_2J_4O_9 + 7H_2O$ ist von Ihre aus der Lsg. von $LiNO_3$ mit NH_4JO_4 durch NH_3 in körnigen (anscheinend monoklinen) Kryst. abgeschieden worden, die bei 100° H_2O und einen Theil des NH_3 verlieren (Ihre, Om Oefverjodsyrans Mättningskapacitet 1869. 15).

Ammonium und Fluor.

Ammoniumfluorid, neutrales Fluorammonium NH_4Fl; MG. 37,11; 100 Thle. enthalten 48,53 NH_4, 51,47 Fl. Bildung und Darstellung. Durch Neutralisation von NH_3 mit HFl (im gasförmigen Zustand oder in Lsg.). Zur Darstellung erh. man nach Berzelius ein trockenes Gemenge von 1 Thl. NH_4Cl und 2,5 Thln.

NaFl im Pt-Tiegel mit (durch H_2O) kalt gehaltenem Deckel; es sublimirt dann reines NH_4Fl in kleinen Säulen (vergl. Graham-Otto, III. **1884**. 487). — Eigenschaften. Luftbeständig (nach **Marignac** aber zerfliesslich), Geschmack stechend salzig; schmelzbar, sublimirt leichter als NH_4Cl. Leicht in H_2O, wenig in Alk. lösl. Bei Gegenwart von H_2O verliert es NH_3 und wird zu saurem Salz. Greift im trockenen und feuchten Zustande Glas an (wobei NH_3 und $[NH_4]_2SiFl_6$ entstehen) (siehe auch Gmelin-Kraut, I. 2. 575).

Neutralisationswärme: NH_3 (gelöst) + HFl (gelöst) = NH_4Fl (gelöst) = +15200 cal.; NH_3 (Gas) + HFl (Gas) = NH_4Fl (fest) = +37300 cal. Lösungswärme —1500 cal. (Favre; Guntz, C. r. **97**. 1483; A. ch. [6] 3. 34; Ch. C. **1884**. 99).

NH_4Fl verschluckt viel NH_3, das beim Sublimiren wieder abgegeben wird; Berzelius nahm daher an, dass auch ein basisches Salz existire.

Fluorwasserstofffluorammonium, saures Fluorammonium NH_4Fl,HFl; MG. 57,21; 100 Thle. enthalten 31,48 NH_4, 1,75 H, 66,77 Fl; aus vorigem durch Zersetzung mit H_2O erhalten (Abdampfen der Lsg. bei 34 bis 40°, Berzelius). Nach H. Rose (P. A. **108**. 19) wird HFl mit NH_3 unter Zusatz von Ammoniumkarbonat und $(NH_4)_2S$ übersättigt, das Filtr. im Pt-Tiegel unter Zusatz von festem Ammoniumkarbonat zur Trockne verdampft. (In Guttapercha aufzubewahren.) Körnige, nach Gmelin säulenförmige, rhombische (Marignac, A. Min. [5] **15**. 221) Kryst. vom SG. 1,211 (Bödecker), zerfliesslich (nach Marignac sehr wenig). Wird in der Hitze als weisser, eingeathmet giftig wirkender Rauch verflüchtigt. Zersetzt die Silikate vollständiger als HFl, wenn es mit diesen gemengt zur Rothglut erh. wird (H. Rose).

Ammonium und Schwefel.

Ammoniumsulfid.

Schwefelammonium.

$(NH_4)_2S$; MG. 68,00; 100 Thle. enthalten 52,97 NN_4, 47,03 S.

Entsteht aus 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S bei —18° in farblosen Kryst. von stark alkalischer Reaktion, die bei gewöhnlicher T. die Hälfte des NH_3 verlieren (Bineau, A. ch. **70**. 261; Berz. J. **20**. [2] 137). $(NH_4)_2S$ kann deswegen bei gewöhnlicher T. nicht in Gasform bestehen; werden H_2S und NH_3 in beliebigen Verhältnissen gemengt, so tritt bei Tn. über 57° keine Verdichtung ein (Horstmann, Spl. 6. 74; gegen Deville und Troost, C. r. **56**. 891; J. **1863**. 17). Bei 80° ist nach Salet (C. r. **86**. 1080; Ch. C. **1878**. 433) die D. in der That gleich der von $2NH_3 + H_2S$. Die Dampftension ist bei Anwesenheit eines Ueberschusses von einem der Komponenten kleiner als die Summe der Tensionen des freien Gases und von $(NH_4)_2S$, besonders bei höherer T. (Isambert, C. r. **92**. 919; Ch. C. **1881**. 436). Die wässerige Lsg. erhält man, wenn man 1 Vol. NH_3-Flüss. mit H_2S sättigt und noch

1 Vol. NH_3 zufügt. Farblose, alkalische Flüss., die nach H_2S und NH_3 riecht und sich an der Luft unter Gelbfärbung zersetzt. Dabei findet vorwiegend die Zersetzung statt: $2(NH_4)_2S + O = (NH_4)_2S_2 + H_2O + 2NH_3$. $(NH_4)_2S$ gibt S ab, der sich oft krystallinisch ausscheidet. Zugleich wird ein Theil des S zu SO_2 oxydirt, das sich mit Ammoniumsulfid zu Ammoniumthiosulfat verbindet. Endprodukt der Oxydation ist eine Lsg. von Thiosulfat mit einem Niederschlag von S (s. auch Graham-Otto, III. 1884. 508; Gmelin-Kraut, I. 2. 249). Neutralisationswärme von $2NH_3$ (gelöst) + H_2S (gelöst) = +6200 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 4. 187). Wird festes $(NH_4)_2S$ in NH_3-Flüss. von 0° gelöst, so kryst. die Verbindung $(NH_4)_2S, 4NH_3$ (Maumené, C. r. 88. 506).

Bei Vereinigung von H_2S mit einem grossen Ueberschuss von NH_3-Gas erhielt Bloxam (Ch. N. 68. 97; Ch. C. 1893. [2] 643) ein Oel von der Zusammensetzung $(NH_4)_2S, 2NH_3$ (?).

Ammoniumsulfhydrat.

Schwefelwasserstoffammoniak.

$(NH_4)SH$; MG. 50,99; 100 Thle. enthalten 35,32 NH_4, 1,96 H, 62,72 S.

H_2S und NH_3 vereinigen sich, in beliebigem Verhältniss gemischt, bei höherer T. stets zu gleichen Volumen, also zu dieser Verbindung (Bineau, A. 67. 230; 68. 435). Beim Abkühlen auf 0° erscheinen dann rhombische Blättchen, die bei gewöhnlicher T. verdampfen, alkalisch reagiren und nach H_2S und NH_3 riechen (Troost, C. r. 88. 1267; Ch. C. 1879. 498; Bloxam, Ch. N. 68. 97; Ch. C. 1893. [2] 643). Bei starkem Abkühlen des Gasgemisches (auf −8 und −55°) erhielt Troost weitere Krystallabscheidungen, deren Eigenschaften und Dissociationstensionen nicht sicher bestimmt werden konnten. Die D. ist nach Bineau 0,884 bei 56,7°, 0,89 nach Deville und Troost, demnach bestehen bei dieser T. H_2S und NH_3 unverbunden neben einander (H. Kopp, A. 105. 390). Engel und Moitessier (C. r. 88. 1201; Ch. C. 1879. 498) behaupten, dass bei gewöhnlicher T. sich 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H_2S unter Kondensation um ein Drittel vereinigen, demnach in ein Gemenge von NH_4SH und NH_3 übergehen. Dem widersprechen die Beobachtungen von Horstmann (Spl. 6. 74; C. r. 85. 229; Ch. C. 1877. 626) und Isambert (C. r. 95. 1355; Ch. C. 1883. 82; B. 16. 220). Die Verdampfungswärme von NH_4SH ist zwischen 27 und 132° sehr annähernd 23000 cal., welchen Werth Berthelot auch als Bildungswärme von NH_4SH aus H_2S und NH_3 im gasförmigen Zustande fand. Ueberdies ist das Verhältniss $\frac{P_0V_0}{PV}$ (P = Druck, V = Volumen) in der Nähe des Sättigungspunktes fast 1, nämlich 1,007 bis 1,008, d. h. das Gasgemenge ist beim Sättigungspunkt nicht kondensirt (für kondensirbare Gase wächst nach den Untersuchungen von Regnault, Bineau, Herwig jener Verhältnisswerth rasch). Die farblose Lsg. des Sulfhydrats wird auch durch Sättigen von NH_3-Flüss. bei Luftabschluss mit H_2S erhalten, im Grossen aus den Na_2S-haltigen Sodarückständen beim Erhitzen mit NH_4-Salzen im Dampfstrom oder

durch Erhitzen von Ammoniumkarbonat oder Gaswasser mit Na_2S dargestellt (Laming, W. **1863**. 713; **1864**. 168; Spence, Ch. N. **14**. 272; W. **1867**. 230; Gmelin-Kraut I. **2**. 540). Die Lsg. gibt bei Oxydation an der Luft dieselben Endprodukte wie $(NH_4)_2S$. Auch in Alk. lösl.; durch Oxydation bilden sich in der alkoholischen Lsg. Aethylsulfid, Ammoniumthiosulfat und S (Wetherill, Am. [2] **40**. 338; J. **1865**. 138).

Gefrierpunktserniedrigung für 1 g in 100 g H_2O 0,703°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 35,9 (Raoult, C. r. **98**. 510). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +39700 cal., aus $NH_3 + H_2S$ (gasförmig) +22440 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. II. 75), +23000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **4**. 187).

Eine konz. wässerige Ammoniakflüss. vom SG. 0,88 nimmt nur 75% des zur Bildung von NH_4SH nöthigen H_2S auf; aus der Lsg. kryst. nach dem Abkühlen eine Verbindung $(NH_4)_2S, 2NH_4SH$, deren Zusammensetzung dem in der Lsg. stattfindenden Verhältniss von H_2S und NH_3 entspricht. Relativ grössere Mengen H_2S werden von einer weniger konz. Ammoniakflüss. aufgenommen; so entsteht in einer Mischung aus 1 Vol. NH_3 vom SG. 0,88 und 4 Vol. H_2O das Sulfhydrat NH_4SH.

Die Doppelsulfide $(NH_4)_2S, 12NH_4SH$ und $(NH_4)_2S, 18NH_4SH$ kryst. aus der bei 0° mit konz. Ammoniakflüss. ges. Lsg. von H_2S. Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung bilden sich beim Mischen von H_2S mit überschüssigem NH_3-Gas (Bloxam, Ch. N. **68**. 97; Ch. C. **1893**. [2] 643).

Ammoniumtetrasulfid, Vierfachschwefelammonium $(NH_4)_2S_4$. Leitet man in die Mutterlauge von kryst. $(NH_4)_2S_5$ abwechselnd NH_3 und H_2S unter Abkühlen, so scheidet sich ein schwefelgelber Krystallbrei ab, aus welchem durch Umkryst. citronengelbe Kryst. erhalten werden. Diese halten sich nur in Berührung mit der Mutterlauge unverändert, werden an der Luft opak und zersetzen sich schon beim gelinden Erwärmen in $(NH_4)_2S$ und S. In H_2O und Alk. llösl.; die Lsg. in H_2O setzt S ab. HCl fällt unter Entwickelung von H_2S drei Viertel des S (Fritzsche, J. pr. **32**. 313; Berz. J. **25**. 141; Sabatier, A. ch. [5] **22**. 73). Lösungswärme —8200 cal. bei 11,5°. Bei der Reaktion mit J und HCl werden 16600 cal. frei. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +79060 cal., aus $2NH_3$ (Gas) + H_2S (Gas) + S_3 (fest) = $(NH_4)_2S_4$ (fest) = +40000 cal. (Sabatier l. c.).

Ammoniumpentasulfid, Fünffachschwefelammonium $(NH_4)_2S_5$. Man mengt eine Lsg. von NH_4SH mit S unter gleichzeitigem Einleiten von NH_3, sättigt den Ueberschuss von letzterem mit H_2S, behandelt wieder mit S und NH_3 und neutralisirt nochmals mit H_2S. Die Flüss. erstarrt beim Abkühlen krystallinisch oder setzt orangefarbene, schief rhombische Säulen ab. An der Luft überziehen sich die Kryst. mit S und geben H_2S und NH_3 ab, zurück bleibt eine geringe Menge von Ammoniumthiosulfat. In H_2O unter Abscheidung von S lösl.; auch die Lsg. in Alk. setzt S ab (Fritzsche l. c.; Sabatier l. c.). Lösungswärme —8400 cal., Reaktionswärme bei der Einwirkung von J und HCl +12040 cal. Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen +79460 cal., aus $2NH_3$ (Gas) + H_2S (Gas) + S_4 (fest) = +40200 cal. (Sabatier l. c.).

Ammoniumheptasulfid, Siebenfachschwefelammonium $(NH_4)_2S_7$, nach Sabatier $(NH_4)_2S_8$, durch freiwillige Zersetzung des vorigen entstehend. Aus der (durch Erwärmen bereiteten) Lsg. von $(NH_4)_2S_5$ in der Mutterlauge schiesst unter der Glocke dieses Sulfid in rubinrothen Kryst. an (zuletzt gemengt mit $[NH_4]_2S_5$), während $(NH_4)_2S$ entweicht. Die Kryst. halten sich an der Luft besser als die von $(NH_4)_2S_5$ und geben beim Erhitzen eine niedere Schwefelungsstufe von NH_4 ab (vielleicht NH_4SH), während S zurückbleibt. Auch H_2O und HCl wirken weniger schnell ein (Fritzsche, J. pr. **24**. 460; Berz. J. **22**. 99; Sabatier l. c.). Lösungswärme —8600 cal. Reaktionswärme bei der Einwirkung von J und HCl +12000 cal. Bei der Bildung aus den Elementen werden 79660 cal. frei, aus $(NH_3)_2$ (Gas) + H_2S (Gas) + S_7 (fest) 40600 cal.

Die bei den letztbehandelten Sulfiden gefundenen Werthe für die Lösungswärme, Bildungswärme etc. zeigen auffallende Uebereinstimmung; man kann darnach annehmen, dass in $(NH_3)_2S_5$ und $(NH_4)_2S_7$ (oder $[NH_4]_2S_8$) 1 resp. 3 (oder 4) S-Atome nicht chemisch, sondern nur molekular gebunden sind (Sabatier l. c.).

Ein Gemenge von NH_4SH mit Ammoniumpolysulfiden ist die sogen. flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulfuratus Beguini, Liquor fumans Boylii, die man durch Dest. von 1 Thl. S mit 2 Thln. Salmiak (oder Ammoniumphosphat und -sulfat) und 2 bis 3 Thln. Kalk erhält (Gay-Lussac, A. ch. **40**. 302; P. A. **15**. 538; Vauquelin, A. ch. **6**. 42). Das Destillat ist von dunkelgelber Farbe, raucht an der Luft und löst noch mehr S. NH_3-Flüss. löst S beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 90 bis 100° zu einer braunrothen Flüss., aus der Alk. Ammoniumthiosulfat abscheidet; Polysulfide bleiben in Lsg. (Flückiger, Ch. C. **1863**. 515). Nach Senderens (C. r. **104**. 58; Ch. C. **1887**. 138) entsteht jene Flüss. schon bei gewöhnlicher T.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ wird aus der beim Neutralisiren von SO_2 mit NH_3 erhaltenen Lsg. durch Abkühlen in ausgebildeten Kryst. oder mit Alk. als krystallin. Niederschlag dargestellt (Marignac). Muspratt leitet SO_2 und NH_3 zugleich in absoluten Alk. Zur technischen Darstellung (das Salz ist als Düngemittel empfohlen worden) liefert das Gaswasser alles erforderliche Material (S, der zu SO_2 verbrannt wird, und NH_3) (Lachomette, Ch. C. **1889**. [1] 485). Monokline Kryst. von tafelförmigem Habitus. Nicht zerfliesslich, oxydirt sich an der Luft langsam zu $(NH_4)_2SO_4$ (Marignac, A. Min. [5] **12**. 25; J. **1857**. 117). Geschmack stechend und schweflig, zugleich kaustisch (Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. **1800**. [2] 415; Muspratt), Reaktion stark alkalisch. In 1 Thl. H_2O von 12° lösl. Beim Erhitzen entweicht H_2O, dann NH_3, der Rest sublimirt als saures Salz (Fourcroy und Vauquelin, Muspratt). Mit HNO_3 entwickelt es NO und SO_2.

Neutralisationswärme von SO_2 (gel.) + $2(NH_4)OH$ (gel.) = +25400 cal. Lösungswärme von $(NH_4)_2SO_3 + H_2O = -5360$ cal. (bei +8°), des H_2O-freien Salzes —1540 cal. Daraus berechnet die Hydratationswärme: $(NH_4)_2SO_3$ (fest) + H_2O (flüss.) = $(NH_4)_2SO_3, H_2O$ (fest) +3820 cal. Bildungswärme: $S + O_3 + 4H_2 + N_2 = (NH_4)_2SO_3$ (fest) +215440 cal., SO_2 (Gas) + $2NH_3$ (Gas) + H_2O (Gas) = $(NH_4)_2SO_3$ (fest) +64800 cal.

(de Forcrand l. c.). Hartog (C. r. 104. 1793; Ch. C. 1887. 838) fand die Lösungswärme —4340 cal. bei 13°; Berthelot früher (A. ch. [5] 4. 189) die Neutralisationswärme von $2NH_3$ (gelöst) und H_2SO_3 (gelöst) +29000 cal.

$(NH_4)_2SO_3$ + $^1/_3$ H_2O erhielt de Forcrand (A. ch. [6] 11. 277; C. r. 100. 244; Ch. C. 1885. 162); es gibt im H-Strom bei 130 bis 140° H_2O ab.

Doppelsalze mit K_2SO_3 und Na_2SO_3 sind von Hartog (Am. Journ. of Pharm. 20. 3; Repert. Pharm. 1. 174; Ch. C. 1890. [2] 200) dargestellt worden. Eines, von der Zusammensetzung $1{,}14(NH_4)_2O$, $0{,}086K_2SO_3$ kryst. in hexagonalen Prismen.

$10K_2SO_3,(NH_4)_2SO_3 + 11H_2O$ bildet nadelförmige Kryst., die sich schon bei gewöhnlicher T. zersetzen.

$2Na_2SO_3,2(NH_4)_2SO_3 + 9H_2O$ wird beim Zusammenmischen von Na_2SO_3- und $(NH_4)_2SO_3$-Lsgn. erhalten, wobei 19620 cal. frei werden; es entsteht auch leicht beim Einleiten von NH_3 in die ges. Lsg. von Na_2SO_3 unter Entwickelung von 15680 cal.

$(NH_4)Na_2H(SO_3)_2 + 4H_2O$ beschreibt Marignac; Blätter des monoklinen Systems (A. Min. [5] 2. 29; J. 1857. 118). Ein Salz derselben Zusammensetzung erhielt Schwicker (B. 22. 1728) durch Einleiten von NH_3 in eine konz. Lsg. von $NaHSO_3$. Löslichkeit bei 15° 48,5; bei 12° 42,3; die Lsg. reagirt sauer. Gibt erst nach längerer Zeit NH_3 und SO_2 ab.

Basisches Ammoniumsulfit $2(NH_4)_2SO_3 + 2NH_3 + 3H_2O$, von Muspratt (Phil. Mag. [3] 30. 414; J. 1847/48) angegeben, vermochten Marignac und Röhrig (J. pr. [2] 37. 227) nicht zu erhalten.

Ammoniumpyrosulfit, saures Ammoniumsulfit $(NH_4)_2S_2O_5$. Die Lsg. des neutralen Salzes, mit SO_2 ges., scheidet nach dem Verdunsten im Vakuum neben Vitriolöl Kryst. des Pyrosulfits ab (Marignac). Muspratt leitet feuchtes NH_3 und SO_2 zugleich in Ae., aus dem dann das Salz in Körnern niederfällt. Fock und Klüss (B. 23. 3149) leiten in konz. NH_3-Flüss. unter Abkühlen SO_2, bis die Lsg. sich gelb färbt, und lassen im Vakuum verdunsten. Prismen des rhombischen Systems (das entsprechende K-Salz kryst. monoklin). Sehr zerfliesslich; verliert an der Luft die Hälfte des SO_2 und oxydirt sich grossentheils zu $(NH_4)_2SO_4$ (Muspratt). In konz., wässeriger Lsg. der Luft und zerstreutem Licht ausgesetzt, zersetzt es sich in S, $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2S_2O_3$ (Rochleder, A. W. 22. 289; J. 1856. 291). Auch in Alk. sehr llösl. Beim Erhitzen zerfällt es in H_2O, SO_2 und (?) sulfaminsaures NH_4. Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 543). Lösungswärme —6280 cal. Bildungswärme: $S_2 + O_5 + 4H_2 + N_2 = (NH_4)_2S_2O_5$ (fest) +300000 cal., $2SO_2$ (Gas) + $2NH_3$ (Gas) + H_2O (Gas) = +80000 cal. Bei der Umwandlung in $(NH_4)_2SO_3$ durch Aufnahme von NH_3 werden 10370 cal. frei (de Forcrand l. c.).

$Na_2SO_3,(NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$ kryst. aus der Mischung einer Natriumsulfitlsg. mit einem NH_4-Salz, gibt bei 110° SO_2 ab (Tauber, Ch. C. 1888. 1194; B. 21. 763c).

Ammoniumsulfat.

$(NH_4)_2SO_4$; MG. 131,84; 100 Thle. enthalten 27,32 NH_4, 24,26 S, 48,42 O.

Kommt als Mascagnin in der Natur an Vulkanen und Borsäurefumarolen vor.

Bildung und Darstellung. Durch Neutralisiren von NH_3 oder Ammoniumkarbonat mit H_2SO_4 oder durch Zersetzung von NH_4Cl mit H_2SO_4. Ausgangsmaterial für die technische Darstellung ist das bei verschiedenen Prozessen (Gas-, Blutlaugensalzfabrikation) gewonnene Theerwasser, aus dem es auf analoge Weise wie NH_4Cl erhalten wird. $CaSO_4$ oder $FeSO_4$, auch Alaun oder Aluminiumsulfat setzen sich mit den im Gaswasser enthaltenen NH_4-Salzen unter Bildung von $(NH_4)_2SO_4$ um (siehe Wagner, Chem. Techn. **1886**. 337; Hennebutte und Mesnard, Ch. C. **1880**. 336). Mond (B. **17**. 390c) lässt auf NH_4Cl so viel H_2SO_4 einwirken, dass NH_4HSO_4 entsteht, und führt dieses durch NH_3 in $(NH_4)_2SO_4$ über.

Eigenschaften. Wasserhelle Kryst. des rhombischen Systems, isomorph mit K_2SO_4 (Mitscherlich, P. A. **18**. 168). Geschmack scharf und bitter. SG. nach: Bergemann 1,750, Buignet 1,75, H. Kopp 1,76 bis 1,78, Playfair und Joule 1,761, Schröder 1,771, Schiff 1,7688, Clarke (B. **12**. 1398) 1,765 bei 20,5°.

Löslichkeit nach Alluard (C. r. **59**. 500; J. **1864**. 94) bei:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20	94,85	97,50

Einzelne Angaben: In 1,37 Thln. H_2O von 0° (Mulder, J. **1866**. 67), in 1,34 Thln. von 16 bis 17° (v. Hauer, A. W. **53**. [2] 221; J. **1866**. 58) lösl. SG. der bei 15° ges. Lsg. 1,248 (Michel und Kraft, A. ch. [3] **41**. 471; J. **1854**. 296); über SG. der Lsgn. bei verschiedenem Prozentgehalt siehe Schiff (A. **108**. 338; **110**. 74). Ueber das Verhalten und die Eigenschaften der Lsgn. von $(NH_4)_2SO_4$ mit KCl und KNO_3 siehe Gmelin-Kraut (II. **1**. 108, 110), mit NaCl und NH_4Cl siehe Rüdorff (B. **6**. 482, 643), mit H_2SO_4 Gmelin-Kraut (II. **1**. 97). In absolutem Alk. unlösl., in 500 Thln. Alk. von SG. 0,872, in 217,4 Thln. von 66,8 Gew.-% (0,88 SG.) bei 24,3° lösl. (Anthon, J. pr. **14**. 125; Pohl, J. pr. **56**. 219). In ges. NH_3-Flüss. sehr llösl. (Giraud, Bl. **43**. 552; Ch. C. **1885**. 530). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,325$, Molekularrefraktion (μ.M) 42,9 (Doumer, C. r. **110**. 41). Gefrierpunktserniedrigung durch 1 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 g H_2O 0,28°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 37,0 (Raoult, C. r. **98**. 510). 75 Thle. des Salzes, mit 100 Thln. H_2O gemischt, erniedrigen die T. von 13,2 auf 6,8° (Rüdorff, B. **2**. 68).

Spez. Wärme der Lsgn., in denen auf 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ enthalten sind:

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,8789	0,9330	0,9633	zwischen 19 und 56°
Mol.-Wärme	907	1802	3595	

(Marignac, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] **55**. 113; Ch. C. **1876**. 290).

Neutralisationswärme von $(NH_4)_2O$ (gelöst) + H_2SO_4 (gelöst) = +28150 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. I. 313). Lösungswärme —2370 cal. (J. Thomsen l. c.; III. 189). Die Verdünnungswärme erreicht Werthe bis —750 cal. (l. c. III. 88).

$(NH_4)_2SO_4$ verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und zersetzt sich von 280° an (wobei das Glas angegriffen wird) (Marchand, P. A. **42.** 556). Dabei entwickelt sich zuerst NH_3, dann H_2O und N, zuletzt sublimirt $(NH_4)_2SO_3$ und wenig $(NH_4)_2SO_4$. In einer glühenden Röhre zerfällt es in H_2O, N und S (Davy). Beim Eindampfen mit HCl zerfällt es in Salmiak und saures Sulfat. Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. **2.** 545).

Kaliumammoniumsulfat findet sich im Peruguano als Taylorit, wahrscheinlich von wechselnder Zusammensetzung (siehe Zöller, Ch. C. **1874.** 553).

$K_7(NH_4)_2H_3(SO_4)_6 + 4H_2O$ findet sich im Guano als Guanovulit (Wibel, B. **7.** 394).

Das aus den Lsgn. der Komponenten erhaltene Doppelsalz stellt glänzende, luftbeständige Schuppen vom SG. 2,28 dar, die beim Glühen $(NH_4)_2SO_4$ hinterlassen (Link, Cr. A. **1796.** [1] 29; Schiff, A. **107.** 83; J. **1858.** 9).

Natriumammoniumsulfat $NaNH_4SO_4 + 2H_2O$. Aus der Mischung der Lsgn. von NH_4Cl und Glaubersalz scheidet sich beim Verdunsten in der Kälte dieses Salz ab. Werden die genannten Salze gepulvert vermengt, so erfolgt unter Abscheidung von H_2O und T.-Erniedrigung Umsetzung in NaCl und dieses Doppelsalz. Auch beim Verreiben von NaCl mit $(NH_4)_2SO_4$ und etwas H_2O bildet sich das Doppelsalz, wobei das Gemenge trocken wird (Schiff, A. **114.** 68; J. **1866.** 21). Rhombische Säulen von salzig-bitterem Geschmack (Mitscherlich, P. A. **58.** 469). SG. 1,63. Luftbeständig, verliert aber neben Vitriolöl alles Krystallwasser (Schiff). Beim Erhitzen entwickelt es NH_3 und saures Ammoniumsulfat, der Rückstand besteht aus Na_2SO_4 (Link, Cr. A. **1798.** [1] 30; Seguin, A. ch. **91.** 219; Riffault, A. ch. **20.** 432; Schw. **36.** 423). Löslichkeit bei 15° 46,6 (Schiff).

Lithiumammoniumsulfat $LiNH_4SO_4$, aus den Lsgn. beider Sulfate in anscheinend monoklinen Tafeln kryst. (Arfvedson; Troost).

Dreiviertelgesättigtes Ammoniumsulfat $(NH_4)_3HSO_4$, von Mitscherlich aus der Lsg. des neutralen Salzes durch Zusatz von 1 Mol. H_2SO_4, Eindampfen und Erkaltenlassen erhalten (Mitscherlich, P. A. **39.** 195). Dünne, luftbeständige Blättchen des monoklinen Systems (Marignac, A. Min. [5] **12.** 38; J. **1857.** 134).

Halbgesättigtes Ammoniumsulfat, saures Ammoniumsulfat NH_4HSO_4, kryst. aus der heissges. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ in konz. H_2SO_4 in zerfliesslichen, rhombischen Prismen (Marignac). Link (Cr. A. **1796.** [1] 25) beschreibt es als dünne Schuppen von saurem und bitterem Geschmack, die in 1 Thl. H_2O lösl. sind. Nach Schiff (A. **107.** 83) körnige Krystallmasse vom SG. 1,787. Schweitzer (Am. Chemist. 7. 42; Ch. N. 36. 95; Ch. C. **1877.** 641) erhielt es durch Erhitzen von $(NH_4)_2SO_4$ bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung. Beim stärkeren Erhitzen bilden sich $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$ und $(NH_4)_4H_2(SO_4)_3$.

Die **Lösungswärme** ist für das Mischungsverhältniss $(NH_4)HSO_4$ $+ 10 H_2O = -810$ cal., nimmt dann dem absoluten Werthe nach ab und ist für das Verhältniss $(NH_4)HSO_4 + 200 H_2O = -2,4$ cal., bei weiterer Vermehrung der H_2O-Menge wird sie positiv, für $(NH_4)HSO_4 + 800 H_2O$ ist sie $+550$ cal. Daraus ergibt sich, dass die Verdünnungswärme positiv sein muss (J. Thomsen, Thermochem. Unters. III. 95).

Ammoniumpyrosulfat $(NH_4)_2S_2O_7$ entsteht, wenn $(NH_4)_2SO_4$ mit flüss. SO_3 übergossen wird. Schmilzt ohne Zersetzung und zerfliesst an der Luft; aus der Flüss. scheidet sich NH_4HSO_4 in Kryst. aus Schulze, B. **17**. 2707).

Ammoniumoctosulfat $(NH_4)_2O.8SO_3$ wurde von Weber wie die K-Verbindung, aber nicht ganz frei von SO_3, erhalten (B. **17**. 2501).

Ammoniumpersulfat $(NH_4)_2S_2O_8$. Bildet sich als Zersetzungsprodukt in einem Element, dessen Kathode aus Blei, dessen Anode aus einer Platinspirale besteht und in welchem konz. H_2SO_4 die Kathodenflüss. und eine ges. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ in verd. H_2SO_4 die Anodenflüss. ist. Ammoniumpersulfat scheidet sich in der Anodenflüss. ab, welche man nach Beendigung der Elektrolyse durch Glaswolle filtr. (Berthelot, Elbs, J. pr. [N. F.] **48**. 185; Ch. C. **1893**. [2] 560). Monoklin (Fock, Z. Kryst. **22**. 29; Ch. C. **1893**. [2] 745). Löslichkeit 58 bei 0° (Marshall, Soc. **1889**. [1] 771; B. **24**. 938c). Lösungswärme: 1 Thl. in 125 Thln. H_2O bei $10,5^0 = -9720$ cal., 1 Thl. in 75 Thln. H_2O bei $12^0 = -11800$ cal. Zersetzungswärme: $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4$ (verd.) $+ (NH_4)_2SO_4 + O = +38400$ cal., $(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = 2(NH_4)HSO_4 + O = +37100$ cal. (Berthelot, C. r. **114**. 875; Ch. C. **1892**. [1] 773).

Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$; MG. 147,86; 100 Thle. enthalten 24,36 NH_4, 43,26 S, 32,38 O. Ueber die Bildung durch Oxydation von Ammoniumsulfiden siehe bei diesen. Die Lsg. von Calciumthiosulfat wird mit Ammoniumkarbonat gefällt und das Filtr. abgedampft. Es kryst. dann sehr zerfliessliche Nadeln oder rhombische Tafeln von $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2O$ (Rammelsberg, P. A. **56**. 298). Bei der Darstellung von Paranitranilin durch Einleiten von H_2S in eine alkoholische, mit NH_3 ges. Lsg. von Dinitrobenzol erhält man es als Nebenprodukt in wasserfreien krystallinischen Schuppen (Arppe, A. **96**. 113). Fock und Klüss (B. **22**. 3099) stellten das Thiosulfat durch Behandlung von $(NH_4)_2S$ mit SO_2 und Eindunsten der Lsg. dar. Es kryst. dann in tafelförmigen oder prismatischen Kryst. des monoklinen Systems ebenfalls ohne H_2O (siehe auch Wyrouboff, Bl. soc. franç. d. Minér. **13**. 152; Ch. C. **1890**. [2] 686). $(NH_4)_2S_2O_3$ entsteht auch durch Zusammenwirken von $(NH_4)_2SO_4$ mit Ammoniumpolysulfiden, oder von SO_3 und NH_3; im ersteren Falle bildet sich daneben auch Ammoniumtrithionat (Spring, B. **7**. 1157). Zerfliesslich; beim Erhitzen des Salzes entweichen H_2O und NH_3, es sublimiren $(NH_4)_2S_2O_3$, $(NH_4)_2SO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$. Nach Spring kann man es ohne Zersetzung sublimiren.

$K(NH_4)S_2O_3$ entsteht aus dem Gemisch der Lsgn. beider Komponenten und bildet monokline, tafelförmige Kryst. Durch Einwirkung von Aethylbromid entsteht Kaliumäthylthiosulfat, so dass die Konstitution ist: $SO_2{<}^{SNH_4}_{OK}$. Dasselbe Salz entsteht aus $KHSO_3$ und Am-

moniumkarbonat, aus $(NH_4)HSO_3$ und K_2CO_3 beim Kochen mit $(NH_4)_2S_5$ (Fock und Klüss, B. 23. 536).

Ammoniumdithionat $(NH_4)_2S_2O_6$. Baryumdithionat wird durch $(NH_4)_2SO_4$ gefällt und das Filtr. eingedampft. Haarförmige Kryst. von kühlendem Geschmack. Bei 16° in 0,79 Thln. H_2O lösl. unter bedeutender Wärmeabsorption, in absolutem Alk. unlösl. Beim Erhitzen entweicht zuerst H_2O, dann SO_2, der Rückstand schmilzt bei stärkerem Erhitzen und zersetzt sich endlich in derselben Weise wie $(NH_4)_2SO_4$. Die Lsg. bleibt beim Kochen unverändert.

$\mathbf{(NH_4)_2S_2O_6, NH_4Cl}$ scheidet sich beim Eindampfen des Lösungsgemisches beider Salze ab. Rhombische Prismen (Fock und Klüss, B. 24. 3017; Ch. C. 1892. [1] 51).

Ammoniumtrithionat $(NH_4)_2S_3O_6$ bildet sich neben Ammoniumthiosulfat beim Zusammenwirken von $(NH_4)_2SO_4$ mit Ammoniumpolysulfid, vielleicht durch Zerfall von $(NH_4)_2S_2O_3$ nach der Gleichung: $2(NH_4)_2S_2O_3 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S$. Nach Muck (B. 4. 446) ist es in der Lsg. enthalten, welche man bei Einwirkung von $(NH_4)_2SO_4$ auf MnS erhält.

Ammonium und Stickstoff.

Ammoniumhyponitrit NH_4NO (?) wird durch Zersetzung von Silberhyponitrit mit einer alkoholischen Lsg. von Schwefelammonium und Verdampfen des Filtrats in langen Kryst. erhalten (Jackson, Ch. N. 68. 266; Ch. C. 1894. [1] 137).

Ammoniumnitrit.

$(NH_4)NO_2$; MG. 63,94; 100 Thle. enthalten 28.17 NH_4, 21,91 N, 49,92 O.

Bildung. Durch Oxydation von NH_3 mit Ozon oder H_2O_2 (Weith, B. 7. 1481, 1745), bei Berührung von NH_3 mit ausgeglühtem Platinasbest (Warren, Pharm. J. Trans. 53. 798; Ch. C. 1894. [1] 853). In nachweisbaren Mengen entsteht es auch beim Verbrennen von völlig reinem H in vollkommen reiner Luft (Zöller und Grete, B. 10. 2144). Dagegen bildet es sich nicht, wie noch v. Lösicke (A. Ph. [3] 14. 54; B. 12. 667) zu bemerken glaubte, beim Eindampfen von H_2O in reiner Luft, auch nicht bei Gegenwart von K-, Na-, Ca- oder Mg-Salzen (Neumann, Ch. C. 1890. [1] 665). Berthelot erhielt $(NH_4)NO_2$ durch direkte Vereinigung von NO, O und NH_3 (B. 6. 1559). Die weissen Dämpfe, welche P an der Luft ausstösst, bestehen nach Leeds (A. 200. 286; B. 13. 568) nicht aus NH_4NO_2, sondern aus P_2O_5; bei Ozonisation der Luft durch P bildet sich ebenfalls kein Nitrit, sondern etwas NH_4NO_3.

Darstellung. Blei- oder Baryumnitritlsgn. werden durch $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., oder $AgNO_2$-Lsg. durch NH_4Cl gefällt, die Filtr. freiwilliger Verdunstung überlassen (Berzelius, Berthelot, B. 6. 1559). Leitet man den Dampf der Untersalpetersäure (durch Erhitzen von $PbNO_3$

entstehend) in NH_3-Flüss. und lässt die Lsg. über Kalk verdunsten, so erhält man ein Gemenge aus NH_4NO_2 und NH_4NO_3 (Millon, A. ch. [3] 19. 255; Berzelius, J. 27. 163). Man leitet NH_3, mit Luft gemengt, durch eine mit Platinasbest gefüllte Röhre und erh., um die Reaktion einzuleiten, die Röhre an einer Stelle; NH_4NO_2 erscheint dann in dicken Wolken (Warren l. c.).

Eigenschaften. Krystallinische, zugleich elastische und zähe Masse, die an der Luft schnell zerfliesst. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen in H_2O, N_2O und NH_3, in Berührung mit Platinmohr schon bei gewöhnlicher T. (Löw, B. 23. 3018); es detonirt bei 60° oder durch Schlag heftig (Berthelot l. c.). In Lsg. zerfällt es um so rascher, je konzentrirter diese ist, nach: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ (Berzelius, Gilb. 40. 206; Corenwinder, A. ch. [3] 26. 296; J. 1849. 256); die sehr verd. Lsg. lässt sich aber im Wasserbade ohne Zersetzung konzentriren (Bohlig, A. 125. 25; siehe auch Gmelin-Kraut, I. 2. 576). Gegen Vitriolöl verhält es sich ähnlich wie NH_4NO_3 (Pelouze, A. ch. [3] 2. 47; A. 39. 312). Ueber andere Zersetzungen siehe Johnson (Ch. N. 48. 245; Ch. C. 1884. 22). Bildungswärme: $\frac{1}{2}N_2O_3 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O = +9100$ cal., Lösungswärme —4750 cal. (Berthelot, B. 7. 123).

Ammoniumnitrat.

Nitrum flammans.

NH_4NO_3; MG. 79,90; 100 Thle. enthalten 22,54 NH_4, 17,53 N, 59,93 O.

Darstellung. Durch Neutralisation von NH_3-Flüss. oder Ammoniumkarbonat mit HNO_3 oder durch doppelte Umsetzung (z. B. von KNO_3 und $(NH_4)_2SO_4$). Technische Verfahren sind angegeben von Carez (Patentbl. 10. 593; Ch. C. 1890. [1] 64); Roth (Patentbl. 10. 649; Ch. C. 1890. [1] 96, 816); durch einen, dem gewöhnlichen **Ammoniaksodaverfahren** analogen Prozess kann man es aus Natrium**nitrat und** Ammoniumbikarbonat gewinnen; NH_4NO_3 bleibt in der **Mutterlauge** von Natriumbikarbonat gelöst.

Eigenschaften. Kryst. bei langsamer Abkühlung der Lsg. in gut ausgebildeten rhombischen Säulen, beim raschen Abkühlen der stark konz. Lsg. in langen, elastisch-biegsamen Fäden. Geschmack scharf und bitter. S. 152 (C. r. 82. 932; Ch. C. 1878. 403; B. 9. 730c); 159° (Veley, Soc. 1883. 370; B. 16. 2489); sublimirt unter bestimmten Bedingungen (z. B. in einer mit Filtrirpapier überdeckten Schale) bei ca. 190° (B. A. ch. [5] 10. 362; A. Ph. [3] 12. 173). SG. 1,701 (Schiff), 1,707 (Kopp), 1,723 (Buignet), 1,684 bis 1,791 (Schröder). In 0,502 Thln. H_2O von 18° (Karsten), in 0,54 Thln. von 10° (Harris, C. r. 24. 816; J. 1847/48. 393), leichter in heissem H_2O lösl. SG. der Lsgn. vom Prozentgehalt:

	10	20	30	40	50	60	ges. Lsg.
bei 15°	1,0425	1,0860	1,1310	1,1790	1,2300	1,2835	1,305

(Gerlach, Ch. C. 1886. 788).

Bei 25° in 2,29 Thln. Alk. von 66,8 Gew.% (**Pohl**, A. W. **6.** 599; J. **1851.** 331), in 1,1 Thl. siedendem Alk. lösl. (**Wenzel**). Die Lsg. absorbirt fast in gleichem Maasse NH_3 wie H_2O; eine Lsg., enthaltend 74,1 g NH_4NO_3 auf 53,4 g H_2O nimmt 63,75 g NH_3 auf, für jedes Gramm NH_3 werden dabei 483 Cal. entwickelt. Das SG. der NH_3-haltigen Lsg. ist 1,275. Auch das feste Salz absorbirt NH_3 (s. unten) (**Raoult**, A. ch. [5] **1.** 269, 273). Ueber die Löslichkeit von NH_4NO_3 im Gemisch mit NH_4Cl, $NaNO_3$ siehe **Rüdorff** (B. **6.** 482); über das Verhalten der Lsgn. mit KNO_3 siehe **Gmelin-Kraut** (II. **1.** 110); mit Na_2SO_4 und NaCl ebenda (II. **1.** 224). Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,235$, Molekularrefraktion $(\mu.M) = 18,8$ (**Doumer**, C. r. **110.** 41). Gefrierpunktserniedrigung von 1 g NH_4NO_3 in 100 g H_2O 0,400°, molekulare Gefrierpunktserniedrigung 32,0 (**Raoult**, C. r. **98.** 310). 60 Thle. Salz mit 100 Thln. H_2O vermischt erniedrigen die T. von 13,6 auf —13,6°; der Gefrierpunkt der wässerigen Lsg. ist —16,7° (**Rüdorff**, B. **2.** 68). Ueber Kältemischungen von NH_4NO_3 mit Glaubersalz, Natriumphosphat oder Soda siehe **Ditte**, C. r. **90.** 1282; B. **13.** 1353. Die Abhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung von der Konzentration der Lsg. ist durch die Formel $\tau = -0,338\,M + 0,0019\,M^2 - 0,000005\,M^3$ bestimmt (M = Konzentration). Das Maximum der Gefrierpunktserniedrigung ist —17,5° und wird beim Mischen von 5,82 Mol. H_2O mit 1 Mol. NH_4NO_3 erreicht (**Tollinger**, A. W. **72.** [2] 535).

Spez. Wärme 0,429 (**Tollinger**, A. W. **71.** [2]); spez. Wärme einer Lsg. von der Zusammensetzung $NH_4NO_3 + 100H_2O = 0,962$ (**J. Thomsen**, P. A. **142.** 337), 0,956 (**Winkelmann**, P. A. **149.** 1), 0,9595 (**Tollinger**, A. W. **72.** [2] 535); einer Lsg. $NH_4NO_3 + 4,39H_2O = 0,7710$ (**Tollinger** l. c.); von Lsgn., enthaltend 2 Aeq. NH_4NO_3 auf

	50	100	200 Aeq. H_2O	
	0,8797	0,9293	0,9610	zwischen 20 und 52°
Mol.-Wärme	932	1821	3614	

(**Marignac**, Arch. sc. phys. et nat. [N. P.] **55.** 113; Ch. C. **1876.** 390).

Latente Schmelzwärme 2816 cal. bei 0° (berechnet) (**Tollinger** l. c.).

Neutralisationswärme von $(NH_4)_2O$ (gelöst) $+ 2HNO_3$ (gelöst) $=$ +24640 cal. (**J. Thomsen**, Thermochem. Unters. I. 321), +25000 cal. (**Berthelot**, A. ch. [5] **4.** 189); Lösungswärme —6320 cal. (**J. Thomsen** l. c. III. 97). Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der T. wird durch die Gleichung: $W_t = -6740 - 32,6t^2$ wiedergegeben (**Tollinger** l. c.). Die Verdünnungswärme erreicht ziemlich hohe Werthe, bis 2600 cal. (**J. Thomsen** l. c.). Bei der Zersetzung $(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O$ werden 46000 cal. frei (**Berthelot**, C. r. **82.** 932; Ch. C. **1876.** 403; B. **9.** 730).

An der Luft verliert NH_4NO_3 NH_3 und nimmt saure Reaktion an (**Emmet**). Bei 210° (**Berthelot**), 186° (**Veley**) beginnt es in N_2O und $2H_2O$ zu zerfallen, nebenbei entstehen NO, NH_4NO_2 und NH_3 (**Berzelius**, **Gmelin-Kraut**, I. **2.** 577); nach **Veley** in Folge Dissociation auch HNO_3 und NH_3 (Soc. **1883.** 370; daselbst auch Untersuchungen über den Verlauf der Zersetzung etc.). Mit Platinschwamm gemischt, zerfällt es bei 160° nach der Gleichung: $5NH_4NO_3 = 8N + 9H_2O + 2HNO_3$ (**Reiset** und **Millon**, C. r. **16.**

1190; J. pr. **29**. 365; Berzelius, J. **24**. 30). Mit Kohle gemischt **explodirt** es bei 170°, besonders heftig mit Zündmassen (Knallquecksilber) (Lobry de Bruynes, R. **10**. 127; Ch. C. **1892**. [1] 272). Schmelzendes NH_4NO_3 oxydirt P (Marchand, J. pr. **13**. 442) und die meisten Metalle (Emmet, Am. **18**. 255; Gmelin-Kraut, I. **2**. 577). Die Lsg. in Vitriolöl, auf 150° erh., entwickelt N_2O, wenig N, NO_2 und HNO_3, zurück bleibt wasserhaltige H_2SO_4 (Pelouze, A. ch. [3] **2**. 47; A. **39**. 312). Ueber Zersetzung bei der Elektrolyse siehe Gmelin-Kraut, I. **2**. 505; Gladstone und Tribe, B. **11**. 720; über andere Zersetzungen Gmelin-Kraut (I. **2**. 577); Gatchouse (Ch. N. **35**. 118; Ch. C. **1877**. 290).

Anwendung. NH_4NO_3 ist das gewöhnliche Material zur Bereitung von Stickoxydul; es dient auch als Gefriersalz zur Herstellung von Eis.

Saure Ammoniumnitrate sind von Ditte (C. r. **89**. 576; Ch. C. **1879**. 722; B. **12**. 2268) dargestellt worden. Rauchende HNO_3 und NH_4NO_3 geben eine Lsg., aus welcher bei +5° $NH_4NO_3,2HNO_3$ kryst.; S. 18°. Nimmt im geschmolzenen Zustande NH_4NO_3 auf und vereinigt sich damit zu NH_4NO_3,HNO_3, farblose, ölartige Flüss., die bei +4° erstarrt. Die gleichen Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von HNO_3-Dämpfen auf das Nitrat. Beim Erwärmen zersetzen sie sich in HNO_3 und NH_4NO_3.

Verbindungen von Ammoniumnitrat mit Ammoniak. Divers (Phil. Transact. **163**. 159) erhielt bei der Einwirkung von NH_3 auf trockenes NH_4NO_3 eine Flüss., deren Zusammensetzung sich mit Druck und T. änderte. Auf gleiche Weise stellte Raoult (C. r. **76**. 1261) flüss. $NH_4NO_3,2NH_3$ dar. Troost (C. r. **94**. 789) beschreibt $2NH_4NO_3,3NH_3$, das bei −22° erstarrt; SG. 1,05. Nach Kuriloff (J. russ. chem.-phys. Ges. [1] **25**. 170; Ch. C. **1893**. [2] 467) ist der Dissociationsdruck bei 0° im Intervall $NH_4NO_3 + 1{,}33NH_3$ und $NH_4NO_3 + 0{,}4NH_3$ konstant. Bei 28,5° geht die von Troost erhaltene Verbindung in festes NH_4NO_3,NH_3 über, das sich bei 80° in NH_3 und NH_4NO_3 dissociirt. Ferner existirt $NH_4NO_3 + 3NH_3$, bei −55° schmelzend (siehe auch Raoult, C. r. **94**. 1117; Ch. C. **1882**. 340).

Ammoniumsalze der Imidosulfosäure. Diammoniumimidosulfonat $HN(SO_3NH_4)_2$ kann aus NH_4-Salzen durch doppelte Umsetzung mit dem sauren Ba-Salz, dem basischen Pb-Salz oder dem Ag-Salz dargestellt werden. Sied. 357°, verflüchtigt sich grösstentheils unzersetzt. Bildet mit $NaNO_3$ ein Doppelsalz: $\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\!>\!N\!\ll\!\begin{matrix}(SO_3NH_4)_2\\Na\end{matrix}$.

Triammoniumimidosulfonat $NH_4N(SO_3NH_4)_2 + H_2O$ scheidet sich nach Zusatz von NH_3 aus sehr konz. Lsg. von Dinatriumimidosulfonat ab. An der Luft auf 130° erh., gibt es 1 Mol. NH_3 ab und geht in das vorige Salz über. Identisch mit Rose's Parasulfatammon.

Natriumammoniumimidosulfonat $NH_4N(SO_3Na)_2$ fällt aus der Lsg. von Dinatriumimidosulfonat nach Zusatz von NH_3 (Divers und Haga, Soc. **61**. 943; Ch. N. **66**. 290; Ch. C. **1893**. [1] 195).

Ammonium und Phosphor.

Ammoniumhypophosphit $(NH_4)H_2PO_2$. Baryumhypophosphit wird durch $(NH_4)_2SO_4$ zerlegt, das Filtr. zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heissem Alk. ausgezogen (Wurtz). Unregelmässig hexagonale Blätter, die bei 200° ohne H_2O-Verlust schmelzen und bei 240° H_2O und selbstentzündliches PH_3 abgeben; nach H. Rose (P. A. **12**. 85) geht vorher NH_3 fort. Weniger zerfliesslich als das K-Salz, in absolutem Alk. sehr llösl. (Dulong, Wurtz, A. ch. [3] **7**. 193; A. **58**. 52).

Ammoniumphosphit, neutrales $(NH_4)_2HPO_3$ wird aus der mit NH_3 übersättigten Lsg. von H_3PO_3 beim Verdunsten neben H_2SO_4 in vierseitigen Säulen erhalten (Foucroy und Vauquelin, H. Rose, P. A. 9. 28). Die Kryst. sind sehr zerfliesslich, geben im Vakuum NH_3 und beim Erhitzen auf 100° H_2O, dann NH_3 ab. Als Rückstand bleibt H_3PO_3, die in stärkerer Hitze in PH_3 und H_3PO_4 zerfällt (H. Rose).

Ammoniumphosphit, saures $(NH_4)H_2PO_3$. Die mit einem Aeq. NH_3 ges. Lsg. von H_3PO_3 scheidet beim vorsichtigen Eindampfen Kryst. dieses Salzes ab. $(NH_4)_2HPO_3 + H_2O$ wandelt sich bei 100° unter Abgabe von H_2O und NH_3 in $NH_4H_2PO_3$ um. Kryst. monoklin (Dufet, Bull. soc. franç. de Min. **14**. 206; Ch. C. **1892**. [1] 269). Leicht zerfliesslich, in H_2O llösl. S. 123°, entwickelt von 145° an NH_3; es bleibt ein Rückstand von H_3PO_3. Durch Einwirkung von NH_3 bei 80 bis 100° wird das neutrale Salz zurückgebildet (Amat, C. r. **105**. 809; A. ch. [6] **24**. 306; Ch. C. **1887**. 1483).

Ammoniumthiophosphite. Aus der Lsg. von P_2S_3 in NH_3-Flüss. erhielt Lemoine (C. r. **93**. 489; Ch. C. **1881**. 675) die folgenden Salze:

$\mathbf{P_2O_3, 2(NH_4)_2S, 3H_2S = P_2OS_2, 2(NH_4)_2O, 3H_2S}$, bei 100° im H_2S-Strom getrocknet, hat es die Zusammensetzung: $P_2O_3, 2(NH_4)_2S, H_2S, H_2O = P_2OS_2, 2(NH_4)_2O, H_2S.H_2O$. In der Mutterlauge des erstgenannten Salzes findet sich:

$\mathbf{P_2O_3, 2(NH_4)_2S, H_2O = P_2OS_2, 2(NH_4)_2O, 2H_2O}$. Im chemischen Verhalten stimmen diese Salze mit den entsprechenden K- und Na-Salzen überein.

Aus der Lsg. von P_2S_3 im Ueberschuss von NH_3-Flüss. kryst. bei 0° neutrales Ammoniumphosphit; aus der Mutterlauge scheiden sich nach einander ab: $P_2O_3, 2(NH_4)_2S, 3H_2O = \mathbf{P_2OS_2, 2(NH_4)_2O, 3H_2O}$ und $P_2O_3, 2(NH_4)_2O, H_2S, 5H_2O = \mathbf{P_2O_2S, 2(NH_4)_2O, 6H_2O}$. Beide Salze werden durch H_2O zersetzt (Lemoine, C. r. **98**. 45).

Ammoniumsubphosphate. Tetrammoniumsubphosphat $(NH_4)_4P_2O_6 + H_2O$. Verd. Subphosphorsäure gibt mit NH_3 eine Lsg., aus der schnell verwitternde, anscheinend quadratische Kryst. anschiessen, die in der 30fachen Menge H_2O lösl. sind und alkalisch reagiren. Die Lsg. verliert beim Verdunsten oder Eindampfen NH_3. Schmilzt unter Entwickelung von NH_3, wobei selbstentzündlicher H entweicht.

Diammoniumsubphosphat $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ entsteht, wenn man die

Lsg. des vorigen so lange kocht, bis kein NH_3 mehr entweicht; auch durch Zersetzung des entsprechenden Ba-Salzes mit $(NH_4)_2SO_4$. Nadeln, die in 214 Thln. kaltem und in 4 Thln. kochendem H_2O lösl. sind.

Monoammoniumsubphosphat $(NH_4)H_3P_2O_6$. Kryst. aus der Lsg. des vorigen mit der erforderlichen Säuremenge beim Eindampfen auf dem Wasserbade in Körnchen. In H_2O sehr llösl. (Salzer, A. **194**. 32; **211**. 30).

Ammoniumorthophosphate. Neutrales Salz $(NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$. Die konz. Lsg. des einfachsauren Salzes erstarrt, wenn man sie mit NH_3 übergiesst, zu einem Krystallbrei des neutralen Salzes, der in warmer NH_3-Flüss. lösl. und daraus in Säulen kryst. Beim Kochen verliert die Lsg. zwei Drittel des darin enthaltenen NH_3 (Kraut, Ch. C. **1855**. 894). $(NH_4)_3PO_4 + 5H_2O$ erhielt Sestini (G. 9. 298; Ch. C. **1879**. 787) beim Verdunsten der Lsg. über Aetzkalk in einer NH_3-Atmosphäre.

$(NH_4)_5Na(PO_4)_2 + 6H_2O$ entsteht beim Umkrystallisiren des Phosphorsalzes $(NH_4)NaHPO_4 + 4H_2O$ aus heisser konz. NH_3-Flüss. Körnige Kryst., die beim Glühen ein Gemenge von $NaPO_3$ und HPO_3 zurücklassen (Uelsmann, A. Ph. [2] **99**. 138; J. **1859**. 75).

$(NH_4)_2NaPO_4 + 4H_2O$ (einmal mit $5H_2O$ beobachtet). Aus der kalt ges. Lsg. des Phosphorsalzes durch starke NH_3-Flüss. in perlglänzenden Blättchen gefällt; aus der Mischung von 1 Vol. Phosphorsalzlsg. und 2 bis 2,5 Vol. NH_3-Flüss. kryst. es neben Kalk in perlglänzenden Säulen. Sowohl die Kryst., wie die Lsg. geben in Berührung mit Luft NH_3 ab und es bildet sich Phosphorsalz (Uelsmann l. c.).

Einfachsaures Orthophosphat $(NH_4)_2HPO_4$ kommt im Guano vor (Herapath, Soc. **2**. 70; J. **1849**. 775). Gewöhnliches Neutralisationsprodukt von H_3PO_4 mit NH_3 oder Ammoniumkarbonat, schiesst aus der Lsg. in wasserhellen Säulen des monoklinen Systems an (Mitscherlich, A. ch. **19**. 385; Brooke, Ann. Phil. **22**. 285; Rammelsberg, B. **3**. 278). SG. 1,619 (Schiff, A. **112**. 88; J. **1859**. 16), 1,678 (Buignet, J. **1861**. 15). Geschmack kühlend und stechend. Die Kryst. verwittern an der Luft etwas, in Folge Verlustes von NH_3. Schmilzt beim Erhitzen und wandelt sich in HPO_3 um, wobei fast alles NH_3 entweicht. In 4 Thln. kaltem und weniger heissem H_2O lösl., in Alk. unlösl. Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0{,}326$, Molekularrefraktion $(\mu.M) = 43{,}1$ (Doumer, C. r. **110**. 41). Die Lsg. reagirt alkalisch, sie verliert beim Kochen die Hälfte des NH_3.

Natriumammoniumorthophosphat, Phosphorsalz, Sal microcosmicum $(NH_4)NaHPO_4 + 4H_2O$. Findet sich als Stercorit im Guano (Herapath, Soc. **2**. 70; Dana's Syst. 5. Aufl. 551), scheidet sich aus Harn, der in Gährung übergegangen, beim Abdampfen ab. Darstellung. Man löst 6 bis 7 Thle. Na_2HPO_4 und 1 Thl. NH_4Cl in heissem H_2O und kühlt ab (Berzelius): $Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl$. Die ausgeschiedenen Kryst. sind NaCl-haltig, können aber durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Aus $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ und $(NH_4)_2HPO_4$ nach dem gleichen Verfahren. Wasserhelle Säulen des monoklinen Systems (Mitscherlich, A. ch. **19**. 399). SG. 1,554 (Schiff), des Stercorits 1,616 (Herapath). Geschmack salzig, etwas ammoniakalisch. Verwittert an der Luft oberflächlich unter Verlust von etwas NH_3, schmilzt beim Erwärmen sehr leicht und geht zunächst

in NaH_2PO_4 über. Bei stärkerem Erhitzen bleibt eine Schmelze von Natriumhexametaphosphat. In H_2O llösl.; die Lsg. verliert beim Erhitzen NH_3. Optische Refraktion einer verd. Lsg.: $\mu = 0,303$, Molekularrefraktion $(\mu . M) = 45$ (Doumer, C. r. **110**. 41).

$NaNH_4HPO_4 + 5H_2O$ von Uelsmann aus der Mutterlauge des vorigen in langen Säulen erhalten, die an der Luft ohne NH_3-Verlust verwittern.

Lithiumammoniumphosphat wird nach Berzelius (Lehrb. 3. Aufl. 4. 213) beim Abdampfen einer Li-Salzlsg. mit $(NH_4)_2HPO_4$ in Körnern abgeschieden.

Zweifachsaures Orthophosphat $(NH_4)H_2PO_4$. Kryst. aus der mit NH_3 unvollständig neutralisirten Lsg. von H_3PO_4 in quadratischen Kryst. Isomorph mit dem entsprechenden K-Salz. In H_2O weniger lösl. als $(NH_4)_2HPO_4$, SG. 1,758 (Schiff, Mitscherlich). Neutralisationswärme:

H_3PO_4 (gel.)	+ ½	NH_3 (gel.)	= + 6710 cal.	bei 17°
„	+1	„	= +13460 „	
„	+1½	„	= +20320 „	
„	+2	„	= +23140 „	
„	+3	„	= +23330 „	
„	+6	„	= +23700 „	

Für die Lsgn. mit 2 bis 6 Mol. NH_3 wurden zunächst höhere Werthe für die Neutralisationswärme gefunden (bis 33100 cal.). Allem Anschein nach bildet sich das neutrale Salz $(NH_4)_3PO_4$, das sich unter Wärmeentwickelung [=(33100—23700) cal.] wieder zersetzt. Reaktionswärme:

Na_2HPO_4 (gel.)	+ ½	NH_3 (gel.)	bei 22°	= + 520 cal.
„	+ 1	„	„ 20°	= + 720 „
„	+ 1	„	„ 12°	= + 810 „
„	+ 2	„		= + 880 „
NaH_2PO_4 (gel.)	+ 1	„	„ 13°	= +10300 „
„	+ 2	„		= +11200 „

(Berthelot und Louguinine, C. r. **81**. 1011; Ch. C. **1871**. 29).

Ammoniumthioorthophosphate. **$(NH_4)_3PO_3S$** wird in analoger Weise wie das Na-Salz erhalten und stellt eine ölige Flüss. dar.

$(NH_4)_3PO_2S_2 + 2H_2O$ kryst. aus der Lsg. von P_2S_5 in NH_3-Flüss. nach Zusatz von Alk. in farblosen Nadeln, die an der Luft unter S-Abscheidung verwittern.

Ammoniumpyrophosphate. **Neutrales Salz** **$(NH_4)_4P_2O_7$** scheidet sich aus der mit NH_3 übersättigten Lsg. von $H_4P_2O_7$ nach dem Vermischen mit Alk. allmählich in Kryst. ab. Blättchen von alkalischer Reaktion, in H_2O llösl. Geht beim Kochen der Lsg. für sich in das saure Salz, mit NH_3 in Orthophosphat über (Schwarzenberg).

Saures Salz **$(NH_4)_2H_2P_2O_7$** wird aus der Lsg. des vorigen in Essigsäure beim Vermischen mit Alk. als Syrup gefällt, welcher perlglänzende Blättchen abscheidet. Leicht in H_2O lösl.; die Lsg. reagirt sauer und enthält auch nach dem Kochen kein Orthophosphat (Schwarzenberg, A. **65**. 141; J. **1847/48**. 346).

Kaliumammoniumpyrophosphat $K_2NH_4HP_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Kryst. beim Verdunsten der Lsg. von $K_2H_2P_2O_7$ mit NH_3 in zerfliesslichen, alkalisch reagirenden Nadeln, deren Lsg. beim Kochen NH_3 verliert (Schwarzenberg, A. 65. 137; J. 1847/48. 345).

Natriumammoniumpyrophosphat $(NH_4)_2Na_2P_2O_7 + 5H_2O$ wird auf analoge Weise erhalten und kryst. in llösl. monoklinen Prismen (A. 65. 142; J. 1847/48. 347).

Ammoniummetaphosphate. **Ammoniumdimetaphosphat** $(NH_4)_2P_2O_6$. Kupferdimetaphosphat wird durch NH_3-haltiges $(NH_4)_2S$ zersetzt, aus der filtrirten konz. Lsg. kryst. nach Zusatz von Alk. monokline Säulen, die in 1,15 Thln. H_2O (kaltem und heissem) lösl. Beim Erhitzen auf 200 bis 250° entsteht eine sauer reagirende Masse, nach Fleitmann (P. A. 78. 233, 338; A. 72. 236; J. 1849. 237) Monometaphosphat NH_4PO_3. Diese Masse ist in kaltem H_2O schwer, in heissem llösl. Die Lsg. in kaltem H_2O enthält nach Tammann (J. pr. [2] 45. 417) sehr wahrscheinlich

Ammoniumdekametaphosphat $(NH_4)_{10}(PO_3)_{10}$. Bei Einwirkung der verschiedensten Metallsalze (von Sr, Mn, Pb, Ag) werden durch partielle Substitution der NH_4-Radikale zahlreiche NH_4-haltige Metallmetaphosphate erhalten. Bei Einwirkung von KOH und KCl entsteht in der Lsg. des Ammoniumdekametaphosphats

Kaliumammoniumdekametaphosphat $K_9NH_4(PO_3)_{10}$ in schwer lösl. säulenförmigen Kryst. (Mit NaOH und NaCl, sowie LiCl wurden nur gummiartige Massen erhalten.)

Das oben genannte, in kaltem H_2O schwer lösl. Metaphosphat erleidet beim Lösen in heissem H_2O eine Veränderung; beim Abkühlen der Lsg. entsteht kein Niederschlag; nach Zusatz von Alk. dagegen setzt sich eine gummiartige Masse ab, **Ammoniumpentametaphosphat** $(NH_4)_5(PO_3)_5$, welches mit KBr $\mathbf{NH_4K_4(PO_3)_5}$ in hexagonalen Tafeln liefert.

$\mathbf{NH_4Na_4(PO_3)_5}$ und $\mathbf{NH_4Li_4(PO_3)_5}$ auf analoge Weise.

Das elektrische Leitungsvermögen der Lsgn. dieser Salze zeigt an, dass in ihnen nur die NH_4-Gruppe Ion ist, die Alkalimetallatome dagegen fester an den Säurerest gebunden sind.

Das sogen. **Ammonium-β-metaphosphat**, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, erhielt Tammann durch Neutralisation von zerflossenem P_2O_5 mit $(NH_4)_2CO_3$; es geht allmählich in das Orthophosphat über.

Kaliumammoniummetaphosphate. Aus den Lsgn. der Komponenten erhalten: $\mathbf{(NH_4)_5K_2(PO_3)_7}$ und $\mathbf{NH_4K_3(PO_3)_4 + H_2O}$, das sein Krystallwasser bei 150° verliert (Fleitmann, P. A. 78. 344; J. 1849. 239).

Natriumammoniumdimetaphosphat $NH_4Na(PO_3)_2 + H_2O$. Wie die vorigen Salze dargestellt. Das Krystallwasser verflüchtigt sich bei 110° (Fleitmann, P. A. 78. 340; J. 1849. 239). Ueber ein angebliches Natriumammoniumhexametaphosphat siehe Fleitmann (P. A. 78. 361). Ueber Ammoniumtrimetaphosphat siehe Lindbom (B. 8. 122).

Die von Stokes (Am. 15. 198; Ch. C. 1893. [1] 815) dargestellte **Amidophosphorsäure** $PO(OH)_2NH_2$ bildet ein saures

NH_4-Salz $PO(OH)(ONH_4)NH_2$ und ein **Kaliumammoniumamidophosphat** $PO(OK)(ONH_4)NH_2$.

Die Ammoniumsalze der Phosphorstickstoffsäuren (**Pyrophosphortriaminsäure** $P_2O_3(NH_2)_3(OH)$, **Pyrophosphornitrilsäure** $P_2O_3N(OH)$ etc.) entstehen durch Neutralisation der betreffenden Säure mit NH_3.

Ammonium und Arsen.

Ammoniumarsenite. Uebergiesst man arsenige Säure mit konz. Ammoniakflüssigkeit, so bilden sich kleine Kryst. eines Pyrosulfarsenits $(NH_4)_4As_2O_5$, die an der Luft schnell alles NH_3 verlieren (Stein, A. 74. 218; Pasteur, A. 68. 308). Wird As_2O_3 bei 70 bis 80° in NH_3-Flüss. gelöst, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln von normalem Arsenit NH_4AsO_2 ab (Luynes, J. pr. 72. 180).

Ammoniumarseniate. Fügt man zu einer Lsg. von Arsensäure so lange konz. NH_3-Flüss., bis ein Niederschlag sich abzuscheiden beginnt, so kryst. allmählich

Einfachsaures Ammoniumarseniat $(NH_4)_2HAsO_4$ in quadratischen Prismen (Mitscherlich, Salkowsky). Durch Einwirkung eines Aequivalentes Arsensäure entsteht aus diesem

Zweifachsaures Salz $NH_4H_2AsO_4$; in Berührung mit der Luft verwandelt sich das einfachsaure Salz unter NH_3-Abgabe in das zweifachsaure. Aus den Lsgn. beider wird durch einen Ueberschuss von NH_3

Neutrales Salz $(NH_4)_3AsO_4$ in Kryst. ausgeschieden (Mitscherlich).

$\mathbf{NaNH_4HAsO_4 + 4H_2O}$ kryst. aus der mit NH_3 versetzten Lsg. von NaH_2AsO_4, auch aus einem Gemisch der Lsgn. von Na_2HAsO_4 und $(NH_4)_2HAs_4$. Durch NH_3 wird es in

$\mathbf{Na(NH_4)_2AsO_4 + 4H_2O}$ übergeführt (Mitscherlich, Uelsmann, A. Ph. [4] 99. 138).

Ammoniumsulfarsenite. **Pyrosulfarsenit** $(NH_4)_4As_2S_5$ wird aus der Lsg. von As_2S_3 in $(NH_4)_2S$ durch Alk. krystallinisch abgeschieden. Nilson (J. pr. [2] 14. 41) erhielt auf gleiche Weise

Sulfarsenit $(NH_4)_2S, 3As_2S_3 + 4H_2O$ als rothen Niederschlag. $(NH_4)HS$ gibt mit As_3S_3 weisse, federartige Kryst. von $\mathbf{(NH_4)_3AsS_3}$ (siehe Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 406).

Hyposulfarsenit $(NH_4)_2As_2S_3$ kryst. aus der Lsg. von As_2S_2 in $(NH_4)_2S$ (Wurtz l. c.).

Ammoniumsulfarseniate. Beim Auflösen von As_2S_5 in $(NH_4)_2S$ entsteht $\mathbf{(NH_4)_4As_2S_7}$, das aber nicht rein abgeschieden werden kann. Aus der Lsg. fällt Alk. $\mathbf{(NH_4)_3AsS_4}$ in farblosen, prismatischen Kryst., während Ammoniummetasulfarsenit NH_4AsS_3 in Lsg. bleibt. Nilson fand die gelbe Masse, welche beim Verdampfen der Lsg. von As_2S_5 in $(NH_4)_2S$ im Vakuum zurückbleibt, zusammengesetzt: $5(NH_4)_2S$, $3As_2S_5$ (J. pr. [2] 14. 160). As_2S_5 löst sich in Ammoniakflüssigkeit unter Abscheidung von S und zu einer gelben Flüss., welche Sulfarseniat und Sulfoxyarseniat $(NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O$ enthält (Le Roy Mac Cay, Ch. Z. 15. 476; Ch. C. 1891. [1] 860).

$NH_4J + 2As_2O_3$, sechsseitige Säulen, auch in siedendem H_2O nur schwierig lösl., bei 180° noch unzersetzt.

$NH_4Br + 2AsO_3$, bei 200° beständig.

$NH_4Cl + As_2O_3$, harte, spröde Krystallkrusten. Darstellung wie bei den entsprechenden K-Verbindungen (Rüdorff, B. **19**. 2677).

$AsOCl, 2NH_4Cl$ entsteht aus AsOCl und NH_4Cl; weisse Nadeln (Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 397).

Ammonium und Antimon.

Ammoniumantimoniate. Ammoniumantimoniat $NH_4SbO_3 + 2H_2O$ scheidet sich als weisses Pulver aus der Lsg. von $HSbO_3$ in NH_3-Flüss. ab, unlösl. in H_2O, gibt leicht NH_3 ab. NH_4Cl fällt aus der Lsg. von Kaliumantimoniat ein saures Salz in weissen Flocken, das ebenfalls in H_2O unlösl. ist (v. Fehling, Handwörterb. d. Chem. I. 682).

Ammoniummetantimoniat $(NH_4)_4Sb_2O_7$. Wird in Lsg. durch Neutralisation von H_4SbO_7 und NH_3 gebildet, Alk. fällt daraus das saure Salz $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7 + 5H_2O$, das leicht in NH_4SbO_3 übergeht (v. Fehling l. c. I. 685).

Ammoniumsulfantimoniate konnten in krystallisirtem Zustande nicht erhalten werden.

Ammoniumdoppelsalze von $SbCl_3$. Aus den gemeinschaftlichen Lsgn. der Komponenten kryst:

$SbCl_3, 2NH_4Cl$ (Jacquelain).

$SbCl_3, 3NH_4Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$, rechtwinkelige Prismen (Poggiale).

$SbCl_3, 2NH_4Cl + H_2O$, Würfel.

$SbCl_3, NH_4Cl, SbCl_3, 2NH_4Cl$, gelbe, zerfliessliche Nadeln oder hexagonale Lamellen (Dehérain, C. r. **52**. 734). Alle bis auf das letzte farblos, an feuchter Luft gelb, werden durch viel H_2O zersetzt.

Ammoniumdoppelsalze mit $SbCl_5$: $SbCl_5, 3NH_3$ vereinigt sich mit HCl zu **$SbCl_5, 3NH_4Cl$** und **$SbCl_5, 4NH_4Cl$**, letzteres kryst. in gelben Octaëdern (Déherain, C. r. **52**. 734).

Ammoniumdoppelsalze mit SbJ_3: $SbJ_3, NH_4J + SbJ_3 + 9H_2O$, scharlachrothe Prismen, aus der Mutterlauge derselben:

$2(SbJ_3, NH_4J), NH_4J + 3H_2O$, dunkelschwarzbraune Blättchen, und

$SbJ_3, NH_4J + 3NH_4J + 3H_2O$, fast schwarze, H_2O-freie, karminrothe Prismen.

$3NH_4J, 4SbJ_3 + 9H_2O$, rothe Prismen (Nicklès, C. r. **51**. 1097; Ch. C. **1861**. 239; J. **1860**. 176; v. Fehling, l. c. I. 675).

Ammoniumdoppelsalze mit $SbFl_3$. Durch Auflösen von Sb_2O_3 in HFl und Zufügen von NH_4Fl (Flückiger, P. A. **137**. 245) oder durch Erhitzen von Sb_2O_3 mit NH_4Fl-Lsg. (v. Helmolt, Z. anorg. Chem. **3**. 115; Ch C. 1893. [1] 463) erhalten.

$SbFl_3, 2NH_4Fl$, rhombische Tafeln oder Prismen; die Lsg. ätzt Glas, wird von Alk. und Ae. gefällt. Im Platintiegel beim raschen Erhitzen vollständig verflüchtigt.

$8SbFl_3, 2NH_4Fl$. Darstellung und Eigenschaften wie bei den entsprechenden K- und Na-Verbindungen (v. Rad, Ch. C. **1890**. [1] 560).

$SbFl_3, (NH_4)_2SO_4$, rhombisch. In entsprechender Weise wie die

vorigen Doppelverbindungen von $SbFl_3$ dargestellt (de Haën, Patentbl. 9. 822; Ch. C. 1889. [1] 176).

$2SbFl_3, 1,5(NH_4)_2SO_4$, hexagonal rhomboëdrisch (Fock, Z. f. Kryst. 19. 254; Ch. C. 1892. [1] 473). Erhalten durch Eindampfen einer Lsg. von basischem Antimonsulfat mit der erforderlichen Menge saurem Ammonfluorid oder einer Lsg. von überschüssigem $SbFl_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ (Hasslacher, Patentbl. 12. 783; Ch. C. 1892. [1] 143).

Ammoniumdoppelsalze mit $SbFl_5$. Darstellung und Eigenschaften wie bei den K-Verbindungen.

$SbFl_5, NH_4Fl$, zerfliessliche Nadeln.

$2(2NH_4Fl, SbFl_5) + H_2O$, rhombische Prismen, aus dem vorigen und HFl (v. Fehling l. c. I. 673).

Ammonium und Wismuth.

Ammoniumdoppelsalze mit $BiCl_3$. Die $BiCl_3$-NH_3-Verbindungen vereinigen sich mit HCl und gehen in Doppelchloride über:

$2BiCl_3, NH_3$ gibt $NH_4Cl, 2BiCl_3$, zerfliessliche Nadeln.

$BiCl_3, 2NH_3$ gibt $2NH_4Cl, BiCl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, hexagonale Blätter, isomorph mit der entsprechenden Sb-Verbindung.

$BiCl_3, 3NH_3$ gibt $3NH_4Cl, BiCl_3$, rhombische Blätter (Arppe; Dehérain).

Alle drei werden auch erhalten, wenn man die saure Lsg. von $BiCl_3$ mit den erforderlichen Mengen NH_4Cl abdampft.

Aus der Mutterlauge der dritten Doppelverbindung kryst. dann noch:

$5NH_4Cl, 2BiCl_3$ in Rhomboëdern (Rammelsberg).

$2NH_4Cl, KCl, BiCl_3$, rhombische Blätter (Dehérain; Wurtz, Dictionnaire d. chim. I. 607).

Ammoniumdoppelsalze mit $BiBr_3$.

$NH_4Br, BiBr_3 + H_2O$ aus der Lsg. der Komponenten oder beim Einwirken von Br auf Bi in einer konz. NH_4Br-Lsg. in gelben Prismen, Tafeln oder Nadeln erhalten (Nicklès, C. r. 48. 837; Weber, P. A. 107. 596).

Ammoniumdoppelsalze mit BiJ_3. Darstellung wie bei den K-Verbindungen.

$NH_4J, BiJ_3 + H_2O$, schwarze Nadeln.

$NH_4J, (BiSb)J_3 + 2H_2O$, schwarze Kryst.

$2NH_4J, BiJ_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, rothe Kryst.

$2NH_4J, BiBr_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, dichroïtische, zerfliessliche Kryst.

$4NH_4J, BiJ_3 + 3H_2O$, rothbraune Prismen (Linau, P. A. 111. 240; Wurtz, Dict. I. 608).

Ammonium und Kohlenstoff.

Ammoniumkarbonat.

$(NH_4)_2CO_3 + H_2O$; MG. 113,83; 100 Thle. enthalten 31,64 NH, 10,52 C, 42,06 O, 15,78 H_2O.

Schon von Dalton (Mem. of the Lit. and Phil. Soc. of Manchester [2] 30. 18) dargestellt (Divers).

Bildung. Aus karbaminsaurem Ammonium $(NH_4)CO_2(NH_2)$ durch Aufnahme von H_2O. Es kryst. aus einer bei 30 bis 35° bereiteten, wässerigen oder ammoniakalischen Lsg. von Ammoniumkarbonat, auch aus der mit CO_2 ges. NH_3-Flüss. beim Stehen in verschlossenen Gefässen (Divers). Käufliches kohlensaures Ammoniak (die Verbindung von Ammoniumbikarbonat mit Ammoniumkarbamat) gibt an H_2O zuerst neutrales Salz ab (Dalton). Aus dem käuflichen kohlensauren Ammoniak entsteht es auch durch vorsichtige Sublimation (Davy; Dalton) oder beim Destilliren mit wässerigem Alk. (Hünefeld, J. pr. **7.** 25). NH_4Cl und K_2CO_3 setzen sich bei der Dest. mit Alk. um; im Destillat findet sich neutrales Karbonat gelöst (Philipps).

Darstellung. Käufliches kohlensaures Ammoniak wird im verschlossenen Gefässe 2 Stunden bei 12° mit starker NH_3-Flüss. digerirt. $(NH_4)_2CO_3$ fällt als krystallinisches Pulver aus und wird bei Luftabschluss durch Pressen zwischen Papier getrocknet (Divers). In deutlichen Kryst. erhält man es, wenn man 1 Thl. des käuflichen Salzes, in 4 Thln. starker NH_3-Flüss. gelöst, im verschlossenen Gefässe längere Zeit (2 Tage) bei 20 bis 25° stehen lässt, durch Lüften des Stopfens etwas NH_3 entweichen lässt und abkühlt; es scheidet sich zuerst ein Krystallbrei ab, der sich bald in glänzende Säulen umwandelt (bei Ueberschuss des käuflichen Salzes kryst. zuweilen auch ein anderes Salz [Ammoniumkarbamat]). Auch aus der Lsg., die man erhält, wenn man das käufliche Salz so lange mit wässerigem Alk. versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag eben noch löst, scheidet sich das Karbonat in grösseren Kryst. ab.

Eigenschaften. Lange Tafeln oder flache Prismen von ammoniakalischem Geruch und Geschmack; wird an der Luft undurchsichtig und feucht, das neutrale Karbonat zersetzt sich in $(NH_4)HCO_3$, NH_3 und H_2O. Bei 15° in dem gleichen Gewichte H_2O zu einer öligen, ammoniakalisch riechenden Flüss. lösl.; in der Kälte kryst. es meist unverändert wieder aus. Nach den thermischen Untersuchungen enthält die verd. Lsg. NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4HCO_3 (Berthelot, C. r. **73.** 951). Dagegen soll bei Gegenwart von überschüssigem CO_2 keine Dissociation stattfinden, sobald die Tension des CO_2 grösser als die Dissociationstension ist (Moitessier, C. r. **93.** 595; B. **14.** 2849; Isambert, B. **14.** 2078, bestreitet dies; Entgegnung von Engel und Moitessier, C. r. **93.** 899; B. **15.** 77c). In kalter, verd. NH_3-Flüss. wlösl., bei gewöhnlicher T. etwas reichlicher; starke NH_3-Flüss. wie gasförmiges NH_3 fällen aus der ges. Lsg. das Salz unverändert. Bei 58° zerfällt das feste Salz in H_2O, CO_2 und NH_3; die Gase verdichten sich beim allmählichen Erhitzen zu Ammoniumkarbamat, bei schnellem Erhitzen zu dem käuflichen Salz $[NH_4HCO_3 + (NH_4)CO_2(NH_2)]$. Digerirt man das feste Salz mit konz. NH_3-Flüss., so entsteht Ammoniumkarbamat (Divers). Die Lsg. gibt bei 70 bis 75° Gase ab, siedet bei 75 bis 80°; es entweichen NH_3 und CO_2 in dem Verhältniss, wie sie im Salz enthalten sind. In der Lsg. geht allmählich Dehydration und Rückbildung in Ammoniumkarbamat vor sich, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (Fenton, Ch. N. **53.** 13; B. **19.** 204c).

Ammoniumsesquikarbonat.

$(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 + H_2O$; MG. 271,55; 100 Thle. enthalten 26,53 NH_4, 0,74 H, 13,22 C, 52,90 O, 6,61 H_2O.

Bildung und Darstellung. Das käufliche kohlensaure Ammoniak wird bei 30° in konz. NH_3-Flüss. gelöst; es kryst. dann (auch nach Zusatz von Alk.) das Sesquikarbonat (Deville). Käufliches Salz, unter geringem Druck geschmolzen (in einer Retorte, deren Mündung unter Quecksilber taucht), geht in dieses Salz über (H. Rose). Kryst. aus dem zuerst übergegangenen Destillat von NH_4Cl und K_2CO_3 (äquivalente Mengen) mit Alk. (Divers). Entsteht auch bei der Dest. von Ammoniummagnesiumkarbonat (Divers). Siehe auch Gmelin-Kraut (I. 2. 514).

Eigenschaften. Rhombische Tafeln oder Prismen (Deville). Geschmack ammoniakalisch; die Kryst. (nicht die Lsgn.) greifen Glas an. In 5 Thln. H_2O von 15° lösl.

SG. der Lsgn. bei 12° (Lunge, Chem. Ind. **1883**. 2; B. **16**. 777):

Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.	Prozentgehalt	SG.
1,66	1,005	16,16	1,055	31,77	1,105
3,18	1,010	17,70	1,060	33,45	1,110
4,66	1,015	19,18	1,065	35,08	1,115
6,04	1,020	20,70	1,070	36,88	1,120
7,49	1,025	22,25	1,075	38,71	1,125
8,93	1,030	23,78	1,080	40,34	1,130
10,35	1,035	25,31	1,085	42,20	1,135
11,86	1,040	26,82	1,090	44,29	1,140
13,36	1,045	28,33	1,095	44,90	1,144
14,83	1,050	29,93	1,100		

An der Luft geht es leicht in NH_4HCO_3 über. Beim Erhitzen entweicht anfangs ein Gemenge von 3 Vol. CO_2 und 4 Vol. NH_3 mit wenig H_2O, später mehr CO_2 und H_2O; als Rückstand bleibt eine Lsg. von neutralem Karbonat. Wenig H_2O zersetzt das Salz. Die Lsg. entwickelt beim Erhitzen viel Gas. Die Lsgn. scheiden auf Zusatz von Alk. Ammoniumbikarbonat ab; die warm ges. schon beim Abkühlen (Divers).

Ammoniumbikarbonat.

$(NH_4)HCO_3$; MG. 78,86; 100 Thle. enthalten 22,84 NH_4, 1,27 H, 15,18 C, 60,71 O.

Vorkommen. Im Guano (Teschenmacher, Phil. Mag. [3] **28**. 548; Ulex, A. **61**. 44; J. **1847/48**. 392; Phipson, Soc. [2] **1**. 74; J. **1863**. 835; Wicke, Landwirthsch. Versuchstat. **8**. 306; J. **1867**. 927). In den Gasleitungsröhren zuweilen in grösseren Kryst., im Gaswasser gelöst (Schrötter, A. W. **44**. 33; J. **85**. 161; Rüdorff, B. **3**. 228; Vogel, B. **3**. 307).

Bildung und Darstellung. Durch Vereinigung gleicher Volumen Wasserdampf, CO_2 und NH_3 (Thomsen; Divers), am besten bei überchüssiger CO_2 und in der Kälte (trockenes NH_3 und CO_2 vereinigen ich zu Ammoniumkarbamat) (Berthelot und André, C. r. **103.** 665; Ch. C. **1886.** 867). Neutrales und Sesquikarbonat, Ammoniumkarbamat, käufliches Ammoniumkarbonat gehen durch Einwirkung von CO_2 (schon n Berührung mit der Luft) in Ammoniumbikarbonat über, das aus den konz. Lsgn. durch Alk. gefällt wird (Davy; Deville; Divers). Käufliches oder Ammoniumsesquikarbonat hinterlassen beim Behandeln mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge H_2O NH_4HCO_3 als mehliges Pulver; aus den ges. Lsgn. dieser Salze kryst. es beim Erkalten (Rose; Deville).

Eigenschaften. Weisses, mehliges Pulver oder rhombische Kryst.; nicht isomorph mit $KHCO_3$ (G. Rose, P. A. **46.** 400; Miller, P. A. **23.** 558; Deville, A. ch. [3] **40.** 87). SG. 1,573 (Schiff, A. 107. 64; J. **1858.** 9), 1,544 (Dibbits, J. pr. [2] **10.** 422), 1,45 (Naturprodukt) (Ulex); Härte 1,5. Geschmack kühlend und salzig; in trockenem Zustande riecht es nach NH_3. An trockener Luft beständig, an feuchter verlieren die Kryst. den Glanz. Bei 15° in ca. 8 Thln. H_2O lösl. Berthollet, J. Phys. **66.** 168; Divers), bei 12,8° in 6 Thln. H_2O Davy). Löslichkeit (bestimmt unter Berücksichtigung der theilweisen Zersetzung der Lsg.) nach Dibbits (J. pr. [2] **10.** 422) bei:

0	3,0	8,4	12,5	17,1	20,9	22,8	26,2	29,9°
11,91	12,99	15,17	17,10	19,35	21,56	22,59	24,65	27,0

Aus der ges. Lsg. kryst. das Salz beim Erkalten unverändert. In Alk. unlösl., löst sich aber darin in Berührung mit der Luft unter Entwickelung von CO_2 (Davy; Schrader, Gehlen's Journ. d. Chem. 2. 582; Berthollet, Gehlen's Journ. f. Phys. u. Chem. 3. 355).

Die Tension des trockenen Salzes ist sehr gering (kaum 1 mm). Trockene Luft entzieht ihm bei 18° in 3 Stunden nur etwa 0,5% des Gewichts; noch unbedeutender ist die Gewichtsabnahme im CO_2- und NH_3-, auch im Wasserdampfstrom. Dagegen verflüchtigt es sich neben H_2O schnell, nach 24 Stunden beträgt der Verlust dann 15,7%, nach 5 Tagen 39,2%. Die Zusammensetzung des Salzes ändert sich während der Verflüchtigung nicht (Berthelot und André, C. r. **103.** 665; Ch. C. **1886.** 867). Bei 60° zerfällt es langsam in CO_2, NH_3 und H_2O; beim Erkalten verdichten sich diese Bestandtheile wieder unter Rückbildung des Salzes. Erst oberhalb 60° ändert auch das zurückbleibende Salz seine Zusammensetzung. Wird vor der Vereinigung der entweichenden Gase H_2O kondensirt, so entsteht käufliches Ammoniumkarbonat. Die Lsg. verliert an der Luft rasch CO_2 (die Tension ist bei der Sättigungs-T. 14,5° 720 mm, Dibbits l. c.). Die Zersetzungsgeschwindigkeit von NH_4HCO_3 in Lsg. wird durch die Menge des Lösungsmittels und andere Umstände nur in geringem Grade beeinflusst. Vermöge der bedeutenden Tension der CO_2 in der Lsg. und ihrer starken Diffusion in die Atmosphäre wird die Diffusion von NH_3 aus der Lsg. in die Luft stark behindert (so dass z. B. von dem NH_3 nur sehr wenig aus der Lsg. in ein daneben befindliches Gefäss mit H_2O übertritt) (Berthelot und André l. c. und C. r. **103.** 716; Ch. C. **1886.** 868). Beim Destilliren der Lsg. entweicht CO_2, im Destillat findet sich $(NH_4)_2CO_3$; als letztes Destillationsprodukt geht reines H_2O über (Berthollet). NH_3-Gas wirkt auf das trockene Salz nicht ein; durch starke NH_3-Flüss. wird

es unter Wärmeentwickelung in $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumkarbamat umgewandelt; wird das Salz mit sehr starker NH_3-Flüss. im geschlossenen Gefäss bei 20 bis 25° digerirt, so entsteht Ammoniumkarbamat und H_2O nach: $NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)CO_2(NH_2) + H_2O$ (Divers).

Lösungswärme von NH_4HCO_3 in $25H_2O$ bei 15° —6850 cal. Mit zunehmender Konzentration wird die Wärmeabsorption geringer (Berthelot und André l. c.; siehe auch Berthelot, Essai de Méc. chim. 2. 229, 246, besonders 232).

$8NH_3, 9CO_2, 10H_2O$ erhielt H. Rose beim Verdunsten der Lsg. von käuflichem Karbonat im Vakuum neben H_2SO_4 in kleinen Kryst., die selbst in geschlossenen Gefässen CO_2 verlieren.

Ammoniumbikarbonat mit Ammoniumkarbamat.

Käufliches kohlensaures Ammoniak, Sal alkali volatile, Hirschhornsalz.

$$NH_4HCO_3, NH_4CO_2(NH_2).$$

Das früher im Handel vorkommende war $2NH_4HCO_3, (NH_4)CO_2(NH_2)$.

Bildung. Aus einem Gemisch von 2 Vol. (oder mehr) CO_2 und 3 Vol. NH_3 und der berechneten Menge Wasserdampf bei niedriger T. (Divers). Durch rasche Dest. der Ammoniumkarbonate oder von Ammoniumkarbamat mit etwas H_2O (Divers).

Darstellung. Ein Gemisch von NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ wird der Dest. unterworfen und das Produkt mit etwas H_2O umsublimirt (Gmelin-Kraut, I. 2. 518; Wagner, Chem. Techn. 1886. 337). Auch aus thierischen Stoffen (Horn, Klauen etc.) wird es bei der Darstellung von Stickstoffkohle für die Blutlaugensalzfabrikation, von Knochenkohle etc. als Nebenprodukt (Hirschhornsalz) gewonnen. Siehe auch Seidler (B. 17. 265c; Wächter, B. 19. 224c).

Eigenschaften. Weisse, krystallinische, durchscheinende Masse. Verwittert an der Luft zu NH_4HCO_3 (Divers). Bei 15° in 4, bei 65° in 1,5 Thln. H_2O lösl. 30 Thle. Salz mit 100 Thln. H_2O gemischt erniedrigen die T. von 15,3° auf 3,2° (Rüdorff, B. 2. 68). Verdampft bei 59 bis 60°; bei langsamer Dest. geht fast unverändertes Salz über, zu Anfang mit kleinen Mengen Ammoniumkarbamat, gegen Ende mit etwas NH_4HCO_3 (Divers). Im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erh., wandelt es sich theilweise in Harnstoff um (Basaroff). Behandelt man das Salz mit ungenügender Menge H_2O, so bleibt NH_4HCO_3 ungelöst. Die Lsg. beginnt bei 47° Gas zu entwickeln, zuerst CO_2, dann NH_3. Beim Abkühlen scheiden sich Kryst. von NH_4HCO_3 aus; gibt man aber eine neue Menge des käuflichen Salzes zu, so treten an Stelle der Kryst. von NH_4HCO_3 solche des Sesquikarbonats. Starker Alk. entzieht den Lsgn. Ammoniumkarbamat und lässt NH_4HCO_3 zurück; beim Erhitzen mit Alk. entweicht CO_2, dann sublimirt Ammoniumkarbamat (Divers). Alk. fällt aus der wässerigen Lsg. NH_4HCO_3 (Fischer, Schw. 53. 123). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 518, 519).

Anwendung. Zur Darstellung anderer NH_4-Salze, zum Lösen von Fett, als Fleckwasser, in der Bäckerei zum Auftreiben des Teiges, zum Extrahiren der Orseillefarbstoffe.

Ammoniumsulfokarbonat $(NH_4)_2CS_3$. 10 Vol. mit trockenem NH_3 ges., absoluter Alk. werden mit 1 Vol. CS_2 gemischt; die braungelbe Flüss. scheidet beim starken Abkühlen blassgelbe Kryst. ab, die an der Luft allmählich vollständig verdampfen. Nach Gélis (J. Pharm. [3] **39**. 95; J. **1861**. 340) lässt es sich in trockener Atmosphäre grösstentheils unverändert sublimiren. In H_2O sehr llösl.; die konz. Lsgn. sind roth, die verdünnteren braun oder gelb; an der Luft entfärben sie sich und setzen einen grauen, kohlehaltigen Niederschlag ab. Bei Dest. mit KOH bleibt ein Rückstand von NH_4SCN. Säuren scheiden H_2CS_3 (Zeise's Oel) ab. In Alk. wlösl. (Zeise, Schw. **41**. 105; Berz. J. **4**. 96).

Ammoniumcyanid, Cyanammonium NH_4CN; MG. 43,99; 100 Thle. enthalten 41,16 NH_4, 58,84 CN. Bildung und Darstellung. NH_3, über glühende Kohlen geleitet, setzt Kryst. von NH_4CN ab: $2NH_3 + C = NH_4CN + H_2$ (Langlois, Berz. J. **22**. 84). Entsteht ferner beim Glühen von NH_3 mit CO nach: $CO + 2NH_3 = NH_4CN + H_2O$. Ein Gemenge von 1 Vol. CH_4 und 2 Vol. N gibt unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung NH_4CN (Figuier, C. r. **102**. 694; C. **19**. 281c). Wird durch Sublimation von NH_4Cl mit KCN, $Hg(CN)_2$ oder trockenem $K_4Fe(CN)_6$ dargestellt (Bineau, A. **32**. 230; Berzelius). Die Lsg. erhält man durch Neutralisation von NH_3-Flüss. mit HCN, auch durch Destillation von 2 Thln. $K_4Fe(CN)_6$ mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (Ittner). — Eigenschaften. Farblose Würfel. Verdampft schon bei 36° unter Dissociation (D. 0,79 entspricht der Dichtigkeit eines Gemenges von NH_3 und HCN) (Bineau, A. **32**. 230; Deville und Troost, J. **1863**. 17); nach Isambert enthält der Dampf auch unzersetztes CH_4CN (C. r. **94**. 958; Ch. C. **1882**. 324; A. ch. [5] **28**. 332). In H_2O und Alk. leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüss. lösl., die nach NH_3 riecht und eine braune Substanz absetzt. Sehr giftig. Bei der Bildung des festen $(NH_4)CN$ aus $CN + N + H_4$ werden 40500 cal. frei, bei der Auflösung in H_2O 36100 cal. gebunden. Neutralisationswärme: HCN (Gas) + NH_3 (Gas) = +20500 cal.; HCN (gelöst) + NH_3 (gelöst) = +1300 cal. Bildungswärme: C (Diamant) + N_2 + NH_4 = +3200 cal. für festes Salz, +1200 cal. für die Lsg. (Berthelot, C. r. **91**. 79; Ch. C. **1880**. 582). Ueber andere Zersetzungen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 549).

Ammoniumcyanat $NH_4.CON$ aus dem K-Salz und $(NH_4)_2SO_4$. In H_2O llösl. Die Lsg. geht bei gewöhnlicher T. langsam, beim Erwärmen rasch in Harnstoff über.

Rhodanammonium, Sulfocyanammonium NH_4SCN. Kommt im Ammoniakwasser der Gasfabriken vor. Entsteht beim Erhitzen von CS_2 mit alkoholischem NH_3: $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$ (Zeise, A. **47**. 36). HCN vereinigt sich mit Ammoniumpolysulfiden zu Rhodanammonium: $CHN + (NH_4)_2S_2 = CNSNH_4 + NH_4HS$ (Liebig, A. **61**. 126). Zur Darstellung lässt man ein Gemisch von 3000 Thln. konz. NH_3, 3000 Thln. Alk. und 700 bis 800 Thln. CS_2 mehrere Tage

stehen, dest. bis auf ein Drittel ab und filtr. die farblose, noch heisse Flüss. (Claus, A. **179**. 112; Millon, J. **1860**. 237; Gries, J. **1861**. 340). Noch besser wendet man 600 g 95%igen Alk., 800 g NH_3 (SG. 0,912) und 350 bis 402 g CS_2 an (Schulze, J. pr. [2] **27**. 518). Siehe auch Tscherniak und Günzburg, B. **1879**. 140, 2024; B. **1882**. 98).

Tafeln oder Blätter. S. 159° (Reynolds, Z. **1869**. 99), SG. 1,3075 bei 13° (Clarke, J. **1877**. 43). Löslichkeit bei 0° 122,1, bei 20° 162,2. 133 Thle. mit 100 Thln. H_2O gemischt erniedrigen die T. von 13,2° auf —18° (Rüdorff, B. **2**. 69); beim Lösen von 90 g NH_4SCN in 90 g H_2O von 17° sinkt die T. auf —12° (Clowes, Z. **1866**. 190). In Alk. llösl. Beim längeren Erhitzen geht es zum Theil in Thioharnstoff über. Ueber andere Reaktionen siehe Beilstein (Hdbch. **1886**. 1009). Bildungswärme: $N + H_4 + S + CN$ (Gas) $= NH_4SCN$ (fest) $= +59100$ cal. Neutralisationswärme: HSCN (gelöst) + NH_3 (gelöst) $= NH_4SCN$ (gelöst) +12550 cal. Lösungswärme —5670 cal. (Ioannis, A. ch. [5] **26**. 541).

Ammonium und Silicium.

Ammoniumsilikat. Ammoniumsilikate bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. NH_3-Flüss. löst Kieselsäure, besonders die gefällte, Ammoniumkarbonat sehr wenig (Karsten, P. A. **6**. 357). 100 Thle. 10%iger NH_3-Flüss. lösen von gallertartiger Kieselsäure 0,714, von künstlichem, trockenem Kieselsäurehydrat 0,303 Thle. SiO_2; sie lösen ferner 0,377 Thle. amorphes SiO_2 und 0,017 Thle. Quarz (Přibram, Pharm. Viertelj. **16**. 30; J. **1866**. 193). NH_3-Flüss. löst aus Wasserglas abgeschiedenes, gallertartiges Kieselsäurehydrat anfangs klar, später wird die Lsg. opalisirend; sie enthält nach dem Filtriren 0,641 bis 1,156 Thle. SiO_2 auf 100 Thle. NH_3-Flüss. (Souchay, Fr. **11**. 182; J. **1872**. 229). Durch Ammoniumkarbonat aus Alkalisilikaten gefälltes Kieselsäurehydrat hält nach vollständigem Auswaschen und Trocknen noch auf 100 SiO_2 ca. 0,78 NH_3 (Struckmann, A. **94**. 345; J. **1855**. 362). Viel H_2O entzieht dieser Substanz NH_3 (Liebig, A. **94**. 375; J. **1855**. 364). Siehe auch Gmelin-Kraut (II. 1. 775).

Ammoniumsiliciumfluorid, Fluorsiliciumammonium, Kieselfluorammonium. Bildung und Darstellung. 1. Wird ein Gemenge von K_2SiFl_6 oder Na_2SiFl_6 und NH_4Cl erh., so sublimirt $(NH_4)_2SiFl_6$ (Berzelius). — 2. Man neutralisirt H_2SiFl_6 mit NH_3-Flüss. (nicht im Ueberschuss, da sonst alle SiO_2 gefällt werden würde) (Berzelius). Stolba (Ch. C. **1877**. 418) vermischt ein Drittel der H_2SiFl_6 mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion, fügt die übrigen zwei Drittel der Säure hinzu, konz., filtr. und lässt kryst. Oder man löst Eisenschnitzel in H_2SiFl_6 und vermischt die konz. Lsg. mit NH_4Cl; Kieselfluorammonium kryst. beim Abkühlen aus.

$3NH_4Fl, SiFl_4$ erhält man aus der Lsg. mit überschüssigem Fluorammonium in quadratischen Kryst. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Ammoniumkarbonat zersetzt die Lsg. erst nach einiger Zeit

unter Fällung von Kieselsäure und Entwickelung von CO_2 (Marignac, A. Min. 15. 221; J. 1859. 106).

$2NH_4Fl, SiFl_4$ kryst. aus Lsgn., die viel freie HFl und NH_4Fl halten. Dimorph: 1. reguläre, glänzende Octaëder und Würfeloctaëder, 2. hexagonale Tafeln, die beim Umkryst. in Octaëder übergehen (Marignac, A. Min. [5] 12. 18; J. 1857. 28; A. ch. [3] 60. 301; J. 1860. 98). SG. 1,970 (Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 643; J. 1873. 138), 1,9469 bei 14°, des sublimirten Salzes 1,9966 bei 17,5° (Stolba). Verknistert beim Erhitzen und sublimirt (Berzelius; Marignac). Bei 17,5° in 5,38 Thln. H_2O lösl., in 1,8 Thln. heissem H_2O (Stolba). Die Lsg. greift in der Siedehitze Glasgefässe an und löst aus ihnen SiO_2, die beim Verdünnen wieder ausfällt (Davy). In 45½ Thln. Alk. von 31 Gew.-% lösl. (Stolba). Reaktionen siehe Gmelin-Kraut (I. 2. 777).

Bildungswärme: $SiFl_4$ (Gas) + $2NH_4Fl$ (gelöst) = $(NH_4)_2SiFl_6$ (gelöst) + 31200 cal., $SiFl_4$ (Gas) + $2NH_4Fl$ (fest) = $(NH_4)_2SiFl_6$ (fest) + 36600 cal. Neutralisationswärme: H_2SiFl_6 (gelöst) + $2(NH_4O)$ (gelöst) = $(NH_4)_2SiFl_6$ (gelöst) + 27200 cal., $H_2SiFl_6 + 2NH_3$ (Gas) = $(NH_4)_2SiFl_6$ (fest) + 66800 cal. (Truchot, C. r. 100. 794; Ch. C. 1885. 260). Lösungswärme —8400 cal.

$5NH_4Fl, 3SiFl_4$ erhielt Knop (Ch. C. 1858. 404; J. 1858. 146) aus Fluorkieselalkohol und alkoholischem NH_3 als gallertartigen Niederschlag.

Ammonium und Zinn.

Ammoniumstannat $(NH_4)_2Sn_2O_5$. Die Lsg. von Zinnsäurehydrat in NH_4-Flüss. hinterlässt, über H_2SO_4 verdunstet, eine gelbliche Gallerte (Moberg, Dissert. 1838). Die Lsg. von Kaliumstannat gibt mit NH_4Cl einen gallertartigen Niederschlag, der in reinem H_2O lösl. (Berzelius).

Ammoniumsulfostannate. Die Lsgn. von Ammoniumpolysulfiden lösen, namentlich beim Erwärmen, Sn; die gelbe Lsg. setzt beim Abdunsten im Vakuum gelbe Blättchen von $3SnS_2, \frac{1}{2}(NH_4)_2S + 3H_2O$ ab. H_2O zersetzt sie unter Abscheidung von SnS_2. Beim Erhitzen verlieren sie erst $(NH_4)_2S$, zuletzt S (Ditte, C. r. 95. 641).

Ein Sulfostannat unbestimmter Zusammensetzung erhielt Kühn durch Auflösen von H_2SnO_3 in $(NH_4)_2S$ als gelben, später weiss werdenden Niederschlag. Siehe Gmelin-Kraut (III. 1. 138).

Ammoniumdoppelsalze mit $SnCl_2$. **$2NH_4Cl, SnCl_2 + H_2O$** entsteht beim Erhitzen von Zinnfeile mit NH_4Cl unter Entwickelung von H und NH_3 (Proust, Journ. f. Chem. u. Phys. v. Gehlen 1. 249; Berzelius). Rhombisch, isomorph mit dem entsprechenden K-Salz (Rammelsberg, Hdbch. der kryst. Chem. 1855. 212; P. A. 94. 510). Die Lsg. reagirt sauer und trübt sich beim Kochen.

$2NH_4Cl, SnCl_2 + 2H_2O$, aus $SnCl_2$ und NH_4Cl, isomorph mit dem entsprechenden K-Salz (Remsen, Am. 1892. 89).

$4NH_4Cl, SnCl_2, 3H_2O$ aus den Lsgn. der Komponenten in luftbeständigen Nadeln erhalten, die durch H_2O zersetzt werden (Poggiale, C. r. 20. 1182).

$NH_4Cl, SnCl_2 + H_2O$, haarähnliche Kryst., dem entsprechenden K-Salz ähnlich (Remsen l. c.).

Ammoniumdoppelsalze mit $SnCl_4$. **$2NH_4Cl, SnCl_4$** wird beim Vermischen konz. Lsgn. von $SnCl_4$ und NH_4Cl als weisses Pulver ausgefällt; beim langsamen Verdunsten des Gemisches der Lsgn. in Octaëdern und Würfeloctaëdern erhalten (Bolley, A. **39.** 100). Nach Wittstein (Repert. **64.** 7) dampft man die Lsg. von Sn in Salpetersalzsäure zur Trockne, löst den trockenen Rückstand in H_2O und lässt kryst. Bildet sich bei der Darstellung des Musivgoldes (aus Sn, NH_4Cl und S) und lässt sich daraus durch Sublimation gewinnen (Gmelin). Die Kryst. entwickeln beim Erhitzen $SnCl_4$ und sublimiren in Blättchen (Wittstein). SG. 2,390 (Jörgensen). In 3 Thln. H_2O von 14,5° lösl.; aus der verd. Lsg. fällt beim Kochen alles Sn als Zinnhydroxyd in weissen Flocken aus (Bolley).

Ammoniumdoppelsalze mit $SnBr_2$.

$2NH_4Br, SnBr_4$, reguläre Octaëder vom SG. 3,505 (Topsoë, Tidsskr. of Chem. og Phys. 1869. [8] 326).

$NH_4Br, SnBr_2 + H_2O$. Darstellung und Eigenschaften wie bei $NH_4Cl, SnCl_2 + H_2O$.

$2NH_4Br, SnBr_2 + H_2O$, Darstellung wie bei $2NH_4Cl, SnCl_2 + H_2O$ (Remsen l. c.).

Ammoniumdoppelsalze mit $SnBr_4$. **$2NH_4Br, SnBr_4 + 6H_2O$**, gelbe Kryst.; Darstellung und Eigenschaften wie bei der entsprechenden Na-Verbindung.

Ammoniumdoppelsalze mit SnJ_2. **NH_4J, SnJ_2** (Boullay).

$2NH_4J, 2SnJ_2 + 3H_2O$ (Personne), erhalten durch Fällen einer konz. $SnCl_2$-Lsg. mit NH_4J (Boullay); ferner durch Einwirkung von J auf Sn-Pulver in einer konz. NH_4Cl-Lsg. (Personne). Grünlichgelbe Nadeln, durch H_2O zersetzbar.

Ammoniumdoppelsalze mit $SnFl_4$. **$2NH_4Fl, SnFl_4$**, aus Ammoniumstannat und HFl oder $2AgFl, SnFl_4$ (auch $PbFl_2, SnFl_4$) mit NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$. Rhomboëder (Marignac, A. Min. [5] **15.** 224; J. 1859. 110).

$4NH_4Fl, SnFl_4$, aus der Lsg. des vorigen durch Zusatz von NH_3 und HFl erhalten. Rhombische Prismen, die schon unterhalb 100° NH_4Fl verlieren (Marignac).

Ammoniumstannokarbonat $(NH_4)_2CO_3, 2SnCO_3 + 3H_2O$. $SnCl_2$ wandelt sich in Berührung mit der Lsg. von NH_4HCO_3 in weisse, seidenglänzende, hexagonale Prismen dieser Zusammensetzung um. $Sn(OH)_2$ löst sich in viel kochendem Ammoniumkarbonat, wobei wahrscheinlich ebenfalls das Doppelsalz entsteht. Wird durch kaltes H_2O in NH_3, CO_2, H_2O und schwarzes SnO zersetzt (Deville, A. ch. [3] **45.** 456; J. 1852. 334).

Hydroxylamin- oder Oxyammoniumsalze.

Salzsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumchlorid. Neutrales, einfachsaures Salz $NH_3(OH)Cl$. Darstellung (aus Salpetersäureäthyläther und $SnCl_2$) siehe bei Hydroxylamin. Kryst. aus heissges., alkoholischer Lsg. in langen, säulen- oder spiessförmigen Kryst., zuweilen in dünnen

lättern oder Tafeln. Monoklin (v. Lang, Spl. 5. 226). S. 151°, zertzt sich in höherer T. leicht in H_2O, HCl, NH_4Cl, N und N_2O. In $_2O$ llösl., auch in heissem Alk., in absolutem Alk. schwer, in Ae. nicht sl. (Lossen). Zersetzt sich im unreinen Zustande leicht und geht NH_4Cl über. Mit Platinchlorid bildet es eine llösl. Doppelverbindung Meyeringh, B. **1877**. 1947).

Halbsaures Salz $2NH_2(OH),HCl$, durch Vermischen einer Lsg. von 2 g des vorigen in 48 ccm H_2O mit einer Lsg. von 20 g Hydroxylnin in 260 g absolutem Alk. erhalten. Die ausgeschiedenen Kryst. erden mit Alk. und Ae. gewaschen. Kryst. aus der wässerigen sg. neben H_2SO_4 in langen, anscheinend rhombischen Prismen; durch lk. wird es in Blättchen, Nadeln oder Tröpfchen gefällt. Schmilzt i 85° unter Zersetzung. An feuchter Luft zerfliesslich. In absolutem lk. wlösl., in Ae. unlösl. (Lossen).

Zweidrittelsaures Salz $3NH_2(OH),2HCl$, aus der Mutterlauge des origen beim Eindampfen und Zusatz von Alk., auch durch gleichitiges Auflösen des neutralen und halbsauren Salzes in wenig H_2O ebildet. Sehr grosse, wahrscheinlich rhombische Kryst. Schmilzt bei 5° unter Gasentwickelung. Zerfliesslich, in Alk. wlösl., in Ae. unlösl. us der Lsg. fällt nach Zusatz von Alk. das halbsaure Salz (Lossen).

Wärmetönung bei der Bildung von $NH_3(OH)Cl$ aus den Elementen: -75500 cal. (Berthelot), 76510 cal. (J. Thomsen). Neutralisationsärme von $NH_2(OH)$ (gelöst) und HCl (gelöst) +9260 cal., Wärmenung bei der Bildung aus $N + H_3 + O + HCl$ (gelöst) $= NH_3(OH)Cl$ elöst) +39500 cal. Lösungswärme —3600 cal. (Berthelot und ndré, C. r. **83**. 473; Ch. C. **1876**. 620; C. r. **110**. 830; Ch. C. **1890**.] 955; J. Thomsen, Thermochem. Unters. 2. 79f.)

Schwefelsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumsulfat $(NH_3OH)_2SO_4$ urch Abdampfen von $NH_3(OH)Cl$ mit der berechneten Menge H_2SO_4 halten (vergl. auch Preibisch, J. pr. [2] 7. 480; 8. 316; Graham-Otto, . **1881**. 125). Kryst. beim Verdunsten der wässerigen Lsg. in grossen, onoklinen (v. Lang, Spl. 6. 226), nach Dathe (Preibisch l. c.) iklinen Kryst. Schmilzt nach Lossen bei 170° unter Zersetzung, ich Preibisch bei 140°. Alk. fällt es aus der wässerigen Lsg.

Verbindet sich mit Aluminium-, Eisenoxyd-, Chromsulfat zu Alaunen, it $MgSO_4$ zu einem Doppelsalz $MgSO_4,[NH_3(OH)]_2SO_4 + 6H_2O$. ildungswärme: $N_2 + H_5 + S + O_6 = +280200$ cal., aus $N_2 + H_6 + O_2$ $H_2SO_4 = +69200$ cal. Neutralisationswärme: $NH_2(OH) + \frac{1}{2} H_2SO_4$ +10790 cal. (J. Thomsen). Lösungswärme —500 cal. (Berthelot), 960 cal. (J. Thomsen).

Salpetersaures Hydroxylamin, Oxyammoniumnitrat $NH_3(OH)NO_3$ itsteht durch Wechselzersetzung zwischen $NH_3(OH)Cl$ und $AgNO_3$ oder $[NH_3(OH)]_2SO_4$ und $BaNO_3$. Beim Abdampfen des Filtr. bleibt es als ige Masse zurück, die bei —10° zu einer weissen, leicht schmelzıren Krystallmasse erstarrt und sich schon unterhalb 100° unter Entickelung rother Dämpfe zersetzt. Nach Berthelot und André dagen schmilzt es bei 48°. Das feste Salz ist sehr hygroskopisch, beim hitzen zerfällt es in N, H_2O und O (C. r. **110**. 830; Ch. C. **1890**. [1] 5). Wärmetönung bei der Bildung aus den Elementen: +87700 cal., s $N + H_3 + O + HNO_3 = +33800$ cal. Neutralisationswärme von $H_2(OH)$ und HNO_3 +9200 cal. (Berthelot), +9420 cal. (J. Thomsen).

Lösungswärme —5930 cal. Zersetzungswärme: $NH_3(OH)NO_3 = N_2 + 2H_2O + O_2 = +51410$ cal. (oder +50300 cal.) (Berthelot und André l. c.).

Orthophosphorsaures Hydroxylamin, Oxyammoniumphosphat $[NH_3(OH)]_3PO_4$ wird als Krystallpulver beim Vermischen der Lsgn. von $NH_3(OH)Cl$ oder $[NH_3(OH)]_2SO_4$ mit Natriumphosphat ausgeschieden. Mikroskopische, würfelähnliche Kryst., in H_2O schwerlösl.

Die Alkalimetalle im Allgemeinen.

Die nahen Beziehungen der behandelten Metalle in den physikalischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten haben veranlasst, diese Metalle zu einer Gruppe zusammenzustellen, welche man als Gruppe der Alkalimetalle bezeichnete. Die Zusammengehörigkeit der Alkalimetalle ist auch durch ihre Stellung im periodischen System der Elemente gekennzeichnet, in welchem sie eine Kolumne der ersten Gruppe bilden. Der Charakter und die Abgrenzung der Gruppe ist bestimmter als in den meisten anderen Gruppen des Systems. Nur das in der ersten Periode befindliche Alkalimetall Li zeigt (analog wie die in der gleichen Periode stehenden heterologen Elemente) ein von dem der übrigen Alkalimetalle etwas verschiedenes Verhalten, insofern es sich in manchen Eigenschaften den in der zweiten Gruppe befindlichen Metallen der alkalischen Erden, insbesondere dem Mg nähert. Die Löslichkeitsverhältnisse der Salze sind bei beiden Metallen fast die gleichen, LiCl ist wie $MgCl_2$ sehr llösl., Li_2CO_3 und Li_3PO_4 sind wlösl.; auch manche physikalische Eigenschaften des Li-Metalles geben dessen Beziehung zum Mg zu erkennen (Schmelzpunkt etc.).

Von den Eigenschaften, welche die Zusammengehörigkeit der Alkalimetalle zeigen, sind die äusserlichen, physikalischen weniger charakteristisch als diejenigen, welche ihre chemische Natur betreffen. Ausgesprochene Eigenfarben fehlen diesen Metallen, SG. und S. sind durchweg niedriger als die der heterologen Metalle in den anderen Gruppen. Von allen anderen Metallen unterscheiden sich die Alkalimetalle durch die ausserordentlich geringe Zahl von schwerlösl. Verbindungen. Noch bezeichnender ist das elektrische Verhalten der Metalle; sie sind am stärksten elektropositiv. Dem entspricht das chemische Verhalten: Die Hydroxylverbindungen der Alkalimetalle sind die stärksten Basen. Die Verbindungsfähigkeit ist im Allgemeinen grösser als bei den anderen Metallen (vergl. die Wirkung auf H_2O). Dem entsprechen wieder relativ hohe Werthe für die Atomvolumina und Bildungswärmen der Verbindungen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Alkalimetalle sind in Abhängigkeit von ihren AG. in regelmässiger, der periodischen Anordnung entsprechender Weise abgestuft. Die SG. steigen mit wachsendem AG. (wie in allen Gruppen des Systems); da die Zunahme des AG. grösser ist als die des SG., so werden auch die Atomvolumina immer grösser (für Li 11,9, Na 23,7, K 45,4, Rb 56,1, Cs 70,6). Analog verhalten sich die Hydroxyde der Metalle: Das Molekularvolumen von NaOH ist 18, von KOH 27, RbOH 32(?), CsOH 37,3 (Beketoff, Ch. C. 1891. [2] 450, 451). Mit wachsendem AG. nehmen

die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Alkalimetalle zu. Der S. von Li ist 180°, von Na 95,6°, von K 62,5°, von Rb 38,5° von Cs 26 bis 27°; Li verflüchtigt sich nur schwierig, Rb (und Cs?) schon unterhalb der Rothglühhitze. Jedes der Alkalimetalle verhält sich dem mit kleinerem AG. gegenüber elektropositiv; dadurch ist wieder die chemische Energie, oder, wie man hier sagen kann, der basische Charakter der Alkalimetalle bestimmt; Cs und Rb, die elektropositivsten, sind mit der stärksten chemischen Energie begabt, Li mit der schwächsten. Im chemischen Verhalten einander nahestehend, zeigen, wie schon oben bemerkt, Li, nachweisbar auch Na, Beziehungen zu dem in der zweiten Gruppe stehenden Mg (in der Löslichkeit der Karbonate, Phosphate), wie es der Eigenart der beiden ersten Perioden entspricht. Die Fähigkeit, schwerlösl. Pt-Doppelsalze, saure weinsaure und andere Salze zu bilden, ist wieder für K, Rb und Cs, die elektropositiveren Alkalimetalle, charakteristisch im Gegensatz zu Na und Li.

Die Periodizität umfasst auch einen Theil der thermochemischen Erscheinungen. Nachgewiesen ist sie für die Bildungswärme der Oxyde R_2O und der Halogenide; merkwürdig ist dabei, dass die Werthe für die Bildungswärme der Oxyde von den Metallen mit kleinem AG. (Li) zu denen mit grossem AG. fortschreitend abnehmen. Die Werthe sind: Für Li_2O 140000 cal., für Na_2O 100000 cal., für K_2O 96000 cal., Rb_2O 94940 cal. Der Werth der Bildungswärme ist das Maass für die Verbindungsenergie der Alkalimetalle mit O, man muss deswegen aus den angegebenen Zahlen schliessen, dass diese Energie mit wachsendem AG. abnimmt (Beketoff l. c.). Aus diesem Befunde würde sich als Folgerung ergeben, dass Cäsiumoxyd durch Mg ebenso wie die Oxyde der anderen Alkalimetalle reduzirt wird, nach Beketoff (im Gegensatz zu Winkler) geht die Reaktion in der That, und zwar sehr heftig vor sich; schon durch H scheint die Reduktion von CsOH zu gelingen (Beketoff, Pharm. Z. f. Russl. 32. 628). Diese auffallenden thermochemischen Erscheinungen sind die Grundlage einer von Beketoff aufgestellten Hypothese, betreffend die Beziehung zwischen Verbindungsenergie und den AG. von O und einem Metall: dass die Energie um so grösser ist, je näher das Gewichtsverhältniss der sich verbindenden Massen (O und Metall) der Eins liegt. Bei den Chloriden dagegen wächst die Verbindungsenergie mit dem AG. Die Verbindungswärme von LiCl ist 93800 cal., von NaCl 97700 cal., von KCl 105600 cal.

Schellbach.

Calcium.

Ca; AG. 39,91. W. 2.

Geschichtliches. Kalk ist schon in den ältesten Zeiten bekannt und zu Mörtel benutzt worden. Plinius erwähnt die medizinische Anwendung des Kalkes. Fr. Hoffmann unterschied 1722 die Kalkerde von andern alkalischen Erden, besonders von der Magnesia, und Davy schied 1808 das Ca ab.

Vorkommen. Verbindungen des Ca sind sehr verbreitet. Freies Ca als Metall kommt in der Natur nicht vor. $CaCl_2$ ist Chlorocalcit, $CaFl_2$ Fluorit, Flussspath, $CaFl_2$ ist ferner im Pachnolith und Thomsenolith $AlFl_3.NaCaFl_3.H_2O$, im Gearksutit (Evigtokit) $Al(FlOH)_3.CaFl_2.H_2O$, im Parisit $(CO_3)_3Ce_2.CaFl_2$ und Prosopit $Al_2(Fl.OH)_6 + Ca(Fl.OH)_2$ enthalten. Nocerin enthält ein Oxyfluorid Ca_3OFl_4. $CaCO_3$ kommt als Kalkspath (Calcit) und Aragonit wasserfrei vor, findet sich im Dolomit in Mischung mit $MgCO_3$, im Alstonit in Mischung mit $BaCO_3$, im Barytocalcit mit dem gleichen Molekül $BaCO_3$ verbunden, im Calciostrontianit (Emmonit) in Mischung mit $SrCO_3$, im Tarnowitzit in Mischung mit $PbCO_3$. Wasserhaltig kommt $CaCO_3$ im Gaylussit (Natrocalcit) $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$, sowie im Uranothallit $UrCa_2(CO_3)_4.10H_2O$ vor. $CaSO_4$ ist mit dem gleichen Molekül Na_2SO_4 im Glauberit verbunden, kommt für sich wasserfrei als Anhydrit, wasserhaltig als Gyps $CaSO_4.2H_2O$, sowie mit K_2SO_4 als Syngenit $CaSO_4.K_2SO_4.H_2O$ vor. Doppelsalze von $CaSO_4$ mit den Sulfaten von Mg und K sind Polyhalit $2CaSO_4.MgSO_4.K_2SO_4.2H_2O$, und Krugit $CaSO_4.MgSO_4.K_2SO_4.2H_2O$. Scheelit ist $CaWO_4$. Als Borat findet sich Ca im Borocalcit (Bechilith) $CaB_4O_7.4H_2O$, im Pandermit (Priceït) $Ca_2B_6O_{11}.3H_2O$, Colemanit $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$, im Boronatrocalcit (Ulexit) $CaNaB_5O_9.6H_2O$, Franklandit $CaNa_2B_6O_{11}.7H_2O$, Hydroboracit $CaMgB_6O_{11}.6H_2O$. Phosphate des Ca sind Monetit $CaPO_4H$ im Guano, Apatit $Ca_5(PO_4)_3Fl$, Kollophan $Ca_3(PO_4)_2.H_2O$, Brushit $CaHPO_4.2H_2O$, Martinit $Ca_5H_2(PO_4)_4.0,5H_2O$, Isoklas $Ca(CaOH)PO_4.2H_2O$, Dahllit $Ca_7Cl_3(PO_4)_5.0,5H_2O$. Arseniate sind: Berzeliit $(Ca_3)(AsO_4)_2$, Roselith $Ca_3(AsO_4)_2.2H_2O$, Haidingerit $CaHAsO_4.H_2O$, Pharmakolith $CaHAsO_4.2H_2O$. Ausserdem sind Calciumsilikate weit verbreitet. Ca

findet sich auch in den Knochen und Zähnen der Thiere als Phosphat, in Eierschalen, Muschel- und Schneckenschalen, im Krebspanzer, in Korallen als Karbonat, in den Pflanzen, besonders in Blättern, in den natürlichen Wässern. Auch in Meteorsteinen findet sich Ca und durch Spektralanalyse ist es in der Sonne und in den Fixsternen nachgewiesen worden.

Darstellung. Obgleich das Ca von H. Davy (G. **32.** 369) durch Elektrolyse des $CaFl_2$ zuerst dargestellt wurde, ist die Gewinnung ziemlich schwierig. Es gelingt aus dem mit Hg erhaltenen Amalgam sehr schwer, das Hg zu entfernen. Bunsen und Matthiessen (P. **91.** 623; A. ch. **93.** 277; **94.** 107) gewannen Ca zuerst rein durch Elektrolyse eines Gemisches von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ im Verhältniss von 2 : 1 Mol. unter Zusatz von NH_4Cl. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass $CaCl_2$ selbst bei Weissglut noch H_2O zurückhält, was nach kurzer Zeit eine Unterbrechung des Stromes zur Folge hat, indem sich CaO bezw. $Ca(OH)_2$ bildet. Man kann durch Elektrolyse von $CaCl_2$ das Metall in Stücken von 2,5 bis 4 g Schwere erhalten (Frey, A. ch. **183.** 307). Hare erhielt Ca unrein durch Glühen von CaJ_2 im H- oder NH_3-Strom. Man kann nach Liès-Bodart und Jobin (A. ch. [3] **54.** 364) und Dumas (C. r. **47.** 575) Ca durch Erhitzen von Na mit der siebenfachen Menge CaJ_2 bis zur hellen Rothglut in geschlossenen eisernen Gefässen unter Druck erhalten. Bei Atmosphärendruck gelingt die Reaktion nicht. Es ist darauf zu sehen, dass die T. nicht zu hoch ist, weil die Reaktion umkehrbar ist. Die Abscheidung des Ca aus der Schlacke ist unbequem, weshalb man durch Drehen des Gefässes möglichst die Bildung eines zusammenhängenden Regulus bewirken muss. Sonstadt (Ch. N. 9. 940) ersetzt CaJ_2 durch ein Gemisch von KJ und $CaCl_2$. — Aus CaO, $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ durch Reduktion mit Mg (Cl. Winkler, B. **1890.** 122). — Die Gewinnung von Ca aus $CaCl_2$ und Na gelingt nur bei grossem Na-Ueberschuss. Dagegen kann nach Caron (C. r. **50.** 547) Ca aus CaZn, das durch Schmelzen von $CaCl_2$, Zn und Na gewonnen wird, durch Entfernung des Zn durch Dest. gewonnen werden. Man erh. 300 Thle. geschmolzenes und gepulvertes $CaCl_2$, 400 Thle. granulirtes reines Zn und 100 Thle. Na zur Rothglut, bis Zn-Dämpfe auftreten. Man erh. weiter eine Viertelstunde bis nahe zur Siede-T. des Zn, lässt erkalten und erh. dann das entstandene Zinkcalcium, das 10 bis 16 % Ca enthält, im Kohletiegel zur Entfernung des Zn.

Eigenschaften. Das Metall ist gelb, von der Farbe des Glockenmetalls (Matthiessen), auf frischen Schnittflächen blassgelb mit röthlichem Widerschein (Liès-Bodart und Jobin), von der Farbe des Al (Frey), an frischen Stellen messinggelb (Caron), von körnigem Bruch (Matthiessen). Es besitzt die Härte des Kalkspaths (Matthiessen), ist weicher als Sr und Zn, härter als Sn, Li und Pb (Liès-Bodart und Jobin). SG. 1,5778 (Bunsen und Matthiessen), 1,55 (Liès-Bodart und Jobin), 1,6 bis 1,8 (Caron). Ausziehbar, hämmerbar, dann aber spröde. Elektrische Leitungsfähigkeit 12,46 bei 16,8°, wenn die des Hg bei 0° = 1 ist (Matthiessen, P. A. **100.** 177). Refraktionsäquivalent 9,11 (Kanonnikow, B. **1884.** 157).

Im Spectrum eine grüne Linie bei 60 und eine orange bei 46. Ausserdem gelbgrüne und gelbrothe Linien, eine Linie im Violett bei 134. Zwei schwache Linien zwischen 8500 und 8600 (Abney, Proc. R. Soc. 32. 443). Wellenlänge des ultrarothen Spectrums des glühenden Dampfes in Milliontel eines Millimeters $\lambda = 858$ bis 876, 883 bis 888 (Becquerel, C. r. 99. 374); besitzt orangegelbe Phosphorescenz, mitunter mit einer hellen Bande im Gelbgrün des Spectrums (Crookes, Proc. R. Soc. 32. 206). An feuchter Luft leicht oxydirbar, zersetzt H_2O schon bei gewöhnlicher T., vereinigt sich mit den Halogenen, S und P, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, lösl. in verd. Mineralsäuren, in konz. HNO_3 erst beim Sieden der Säure. Das AG. ist nach Thénard (Rech. phys. chim. 1. 50) 40,3, nach Stromeyer (Schw. 18. [2] 299) 40,15, nach Dumas 40,07, wobei $O = 16$. Erdmann und Marchand fanden (J. pr. 26. 427; 31. 257; 37. 75; 50. 237) im Mittel 40,008. L. Meyer und Seubert berechnen ($H = 1$) den Werth 39,91. Ca ist zweiwerthig.

Calcium und Sauerstoff.

Calciummonoxyd.

Calciumoxyd, Kalk, Kalkerde, Aetzkalk, gebrannter Kalk.

CaO; MG. 55,87; 100 Thle. enthalten 71,43 Ca, 28,57 O.

Darstellung. $CaCO_3$ verliert bei Rothglühhitze alle CO_2 und liefert CaO. Die Methode wird im Grossen zu technischen Zwecken ausgeführt. Um CaO völlig CO_2-frei zu erhalten, feuchtet man das erste Glühprodukt mit H_2O an und wiederholt die Operation. Die Vermeidung zu hoher T. ist namentlich bei Verwendung von unreinem $CaCO_3$ (Fe, Al) wichtig, weil der Kalk bei zu starkem Feuer „todtgebrannt" wird, d. h. unfähig wird, sich mit H_2O zu verbinden. Die Gründe für dieses eigenthümliche Verhalten sind noch nicht sicher festgestellt. Die Zersetzung des $CaCO_3$ erfolgt nur dann vollständig, wenn ein anderes Gas vorhanden ist, in welches die frei gewordene CO_2 diffundiren kann. Im gut bedeckten Tiegel oder in einer Atmosphäre von CO_2 wird $CaCO_3$ auch durch starkes Glühen nur unvollständig oder gar nicht zersetzt.

Metallisches Ca oxydirt sich an trockener Luft schon bei gewöhnlicher T., schneller in der Wärme zu CaO (Davy).

$Ca(NO_3)_2$ hinterlässt bei Glühen CaO, ebenso $Ca(OH)_2$ (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 204).

Eigenschaften. Amorph, weiss und weich, unschmelzbar, nicht flüchtig. Kryst. in Würfeln mit glänzenden Flächen (Brügelmann, P. A. [2] 2. 466; 4. 277). SG. 3,08 bei 4° im Vakuum (Royer und Dumas), 3,1605 (Karsten), 3,18 (Boullay), 3,2 (Richter), kryst. 3,251 (Brügelmann). Starke Base, bläut Lackmus, wirkt ätzend, zieht an der Luft H_2O und CO_2 an, verbindet sich mit P, S, CS_2, Cl

in hoher T., wird durch C im Knallgasgebläse reduzirt (Deville und Debray, A. ch. [2] **56**. 385), strahlt im Knallgasgebläse blendendes Licht aus, phosphorescirt im Vakuum lebhaft orangegelb (Crookes, Proc. R. Soc. **32**. 208), Verhalten gegen trockenes Cl Veley (Soc. Ch. Ind. **1**. 1), nimmt beim Glühen 0,5 Mol. CO_2 auf; neutrales $CaCO_3$ bildet sich nicht, auch wenn Einleitung von CO_2 lange fortgesetzt wird (Raoult, C. r. **92**. 189).

Calciumhydroxyd.

Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

$Ca(OH)_2$; MG. 73,83; 100 Thle. enthalten 54,05 Ca, 42,25 O, 3,70 H.

Darstellung. Der gebrannte Kalk CaO verbindet sich mit H_2O (etwa 1 Thl. H_2O auf 2 Thle. CaO), „löscht sich", unter lebhafter Wärmeentwickelung, die genügend hoch ist, um Schiesspulver etc. zur Entzündung zu bringen. Sogar bei Kühlung (Verwendung von Eis zum Löschen) kann die T. bis 100° steigen. Es entsteht ein weisses Pulver, $Ca(OH)_2$ „gelöschter Kalk". Im Volta'schen Lichtbogen gewinnt man $Ca(OH)_2$ in Kryst., wenn am +Pol $Ca(NO_3)_2$, am —Pol H_2O in Asbestgefässen geglüht werden. Die Kryst. entstehen am —Pol (Chompré und Riffault, Gilb. **28**. 117). Aus Lsgn. von Ca-Salzen erhält man $Ca(OH)_2$ durch Fällen mit Alkali (Wittstein, Rep. Pharm. **1**. 182; Pelouze, C. r. **33**. 53).

Eigenschaften. Weisses, amorphes Pulver, SG. 2,078 (Filhol). Die, wie angegeben, aus $Ca(NO_3)_2$ oder durch Verdunsten von Kalkwasser über konz. H_2SO_4 (Gay-Lussac, A. ch. **1**. 334), sowie durch Erhitzen der bei 0° ges. Lsg. auf 100° (G. Rose, A. B. **1860**. 582; Phillips) erhaltenen Kryst. stellen regelmässige sechsseitige Säulen oder Tafeln (Gay-Lussac) dar, die nach G. Rose mit Brucit isomorph zu sein scheinen.

Hygroskopisch, in H_2O lösl. In mit Wasserdampf ges. Luft werden zwischen 15 und 16° 6,17% (H. Knapp, D. **211**. 461), nach Richters und Juncker (D. **212**. 339) 1,15% H_2O absorbirt. Ferner wird CO_2 aus der Luft aufgenommen, weshalb Lsgn. von $Ca(OH)_2$ an der Luft trübe werden. Die Lsg. von $Ca(OH)_2$ in H_2O heisst Kalkwasser.

1 Thl. Kalk löst sich

bei		in	Thln. H_2O	
bei	0°	in	656 Thln. H_2O	(Phillips)
„	13	„	785 „ „	(Pavesi und Rotondi)
„	18	„	780 „ „	(Bineau)
„	19,5	„	806 „ „	(Pavesi und Rotondi, B. **7**. 817)
„	23	„	814 „ „	(Pavesi und Rotondi, B. **7**. 817)
„	54,4	„	972 „ „	(Dalton)
„	15,6	„	778 „ „	(Dalton, Syst. **2**. 331)
„	100	„	1270 „ „	(Dalton, Syst. **2**. 331)
„	15,6	„	752 „ „	(Phillips, Ann. Phil. **17**. 107)
„	100	„	1280 „ „	(Phillips, Ann. Phil. **17**. 107)

bei 15,6°	in 731 Thln. H_2O	} (Wittstein, Rep. Pharm. 1. 182)
„ 100	„ 1330 „ „	
„ 15,6	„ 741 „ „	} (Tichborne, Bl. [2] 17. 24)
„ 100	„ 1340 „ „	
„ 15,6	„ — „ „	} Bineau, A. ch. [3] 51. 290)
„ 100	„ 1500 „ „	

Die Versuche von Wittstein bei 100° ergaben keine sicheren Werthe, es waren 1495, 1570, 1311 Thle. H_2O von 100° in drei Versuchen zur Lsg. erforderlich (Ph. C. **1849**. 189). Nach Lamy (C. r. **86**. 333) ist die Löslichkeit des Kalkes in H_2O

	Thle. Kalk (CaO) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
0°	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1.299	1,344
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Nach Maben (Pharm. J. Transact. [3] **14**. 505) bei

	Thle. H_2O auf 1 CaO	Thle. H_2O auf 100 CaO		Thle. H_2O auf 1 CaO	Thle. H_2O auf 100 CaO
0°	759	0,131	60°	1136	0,088
10	770	0,129	70	1235	0,080
20	791	0,126	80	1362	0,073
30	862	0,116	90	1579	0,063
40	932	0,107	99	1650	0,060
50	1019	0,098			

Mischungen von Kalkwasser mit $Ca(OH)_2$ heissen je nach der Menge des letzteren Kalkbrei, Kalkmilch.

Unlösl. in Natron- und Kalilauge (Wittstein, Pelouze), 1%ige Kalilauge löst nur 0,00002 CaO. Wlösl. in NH_3-Flüss. Lösl. in NH_4Cl-Lsg., auf 1 Mol. $Ca(OH)_2$ 2 Mol. NH_4Cl. Leichter lösl. wie in H_2O in Lsgn. von NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ (Karsten, Philos. Chem. Berlin **1843**. 175). Llösl. in Zuckerlsgn., sowie in Glycerin.

Bildungswärme 13600 cal. pro Molekül (H_2O fest) (Berthelot, C. r. **77**. 24). Verbindungswärme 150,1, berechnet 150,6 (Tommasi, C. r. **98**. 812). Starke Base, bläut Lackmus, verliert bei Rothglut H_2O und hinterlässt CaO. Fast unschmelzbar.

Mit Säuren bildet es die Calciumsalze. Diese sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Aus konz. Lsgn. fällt konz. Natronlauge $Ca(OH)_2$, NH_3 fällt die Lsgn. nicht. Kohlensaure Alkalien fällen $CaCO_3$, phosphorsaures Natron fällt aus neutralen oder alkalischen Lsgn. phosphorsauren Kalk. Dichromsaures Kali und Kieselflusssäure

fällen die Lsgn. nicht. H_2SO_4 fällt verd. Lsgn. nicht. Aus konz. wird körniger Gyps gefällt, der in NaCl und HNO_3 lösl. ist. Aus verd., mit H_2SO_4 versetzten Lsgn. wird Gyps durch Alk. gefällt. Ammoniumoxalat fällt aus den verdünntesten Lsgn. Calciumoxalat, besonders aus ammoniakalischen Lsgn. In stärkeren Säuren, nicht in Essigsäure und Oxalsäure ist der Niederschlag lösl. Ca-Salze mit nicht feuerbeständigen Säuren färben die Weingeistflamme gelbroth. Salze mit feuerbeständigen Säuren ebenso nach Befeuchten mit etwas konz. HCl.

Verwendung. Zur Darstellung von Alkalien, NH_3-Flüss., Chlorkalk, in der Gerberei, in der Fettindustrie. Diese Verwendungsarten beruhen auf den basischen Eigenschaften des Kalkes, der die billigste Base ist. Ferner wird der Kalk in der Bautechnik zur Mörtelbereitung benutzt und findet auch in der Zuckerindustrie bei der Scheidung und Verarbeitung der Melassen Verwendung. Kalkwasser dient zum Nachweis von CO_2 und als Arzneimittel.

Calciumsuperoxyd CaO_2. Eine weitere Oxydation des CaO ist weder durch Glühen im O-Strom, noch durch Schmelzen mit $KClO_3$ zu ermöglichen (Brodie, Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] **11**. 808). Es gelingt aber, durch Erhitzen von völlig Fe-freiem $CaCO_3$ auf schwache Rothglut im O-Strom CaO_2 zu erhalten. Die Umwandlung des CaO in CaO_2 erfolgt jedoch nicht quantitativ. Durch Versetzen von Kalkwasser mit H_2O_2 entsteht ein Hydrat des CaO_2 von der Zusammensetzung $CaO_2.8H_2O = Ca(OH)_4 + 4H_2O$ (Thénard, A. ch. 8. 313). Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von NaO_2 auf Kalkwasser (Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] **11**. 808). Isomorph mit $Ba(OH)_2,8H_2O$. Bei 130° entweicht das H_2O und es bleibt reines CaO_2 zurück (Schöne, B. 6. 1172). Dasselbe ist ein weisses Pulver, das bei Rothglut die Hälfte seines O verliert. Verbindet sich mit H_2O_2 zu einer unbeständigen Verbindung (Schöne, A. ch. **192**. 257).

Calcium und Chlor.

Calciumchlorid.

Chlorcalcium.

$CaCl_2$; MG. 110,65; 100 Thle. enthalten 36,06 Ca, 63,94 Cl.

Vorkommen. Im Tachhydrit $2MgCl_2 + CaCl_2 + 12H_2O$, in Mineralwässern von Soden, Wiesbaden, Kreuznach, Homburg v. d. Höhe, Dürkheim etc., im Meerwasser, ferner in der Ackererde (Schlösing, C. r. **73**. 1326).

Bildung und Darstellung. Aus Ca und Cl. Beim Erhitzen von CaO im Cl-Strom wird Cl unter Freiwerden von 0,5 Vol. O und unter Feuererscheinung absorbirt (Gay-Lussac und Thénard, Rech.

2. 143; Weber, P. 112. 612). Erh. CaO absorbirt trockenen HCl unter Wärmeentwickelung, aber ohne Feuererscheinung (Petzold). Bei genügender Abkühlung und so hohem Druck, dass wasserfreier HCl zu einer Flüss. kondensirt wird, tritt jedoch zwischen CaO und HCl keine Reaktion ein (Gore, Phil. Mag. [4] 29. 541). CaO, $CaCO_3$ lösen sich in wässeriger HCl, es entsteht eine Lsg. von $CaCl_2$. Diese Methode dient zur technischen Gewinnung. Man trägt $CaCO_3$ in HCl, die keine H_2SO_4 enthalten darf, ein, bis fast die gesammte Säure neutralisirt ist, fügt einen schwachen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu, versetzt mit einem geringen Ueberschuss von Kalkmilch, lässt stehen, trennt die Flüss. von dem Bodensatz und neutralisirt mit reiner, Fe-freier HCl. In der Technik wird als Ausgangsmaterial meist der bei der NH_3-Gewinnung verbleibende Rückstand benutzt. Derselbe rührt aus der Zersetzung des NH_4Cl mit $Ca(OH)_2$ her und besteht aus $CaCl_2$ neben $Ca(OH)_2$. Die mit H_2O erhaltene alkalische Lsg. von $CaCl_2$ wird mit HCl neutralisirt und zur Trockne gebracht. Rein gewinnt man $CaCl_2$ aus Marmor und HCl. Die erhaltene Lsg. wird in zwei Portionen mit Ammoniumkarbonat gefällt. Die zweite Hälfte des $CaCO_3$ wird in das Nitrat übergeführt und dasselbe in Alk. gelöst. Das Filtr. wird von Alk. befreit und der Rückstand nach Lösen in H_2O mit Ammoniumkarbonat gefällt. Das gewonnene $CaCO_3$ wird wieder in HCl gelöst (Kirchhoff und Bunsen, P. 110. 162).

Eigenschaften. Hexagonale, sechsseitige Säulen mit 6 Mol. H_2O (Marignac, A. Min. [5] 9. 3). SG. 1,635 (Filhol), 1,701 bei 17,1° (Favre und Valson), 1,654 bei 4° (Schröder). S. 29° (H. Kopp), 28,5 (Person), 34° (Mulieretz), 29,53 (Hammerl, A. W. [2] 78. 59), 28° (Tilden, Soc. Ch. Ind. 1884. 45. 409). Vol. der geschmolzenen Verbindung 1,118 bei 29° (Kopp, A. P. 93. 129). Das H_2O entweicht beim Trocknen über konz. H_2SO_4 (Bonsdorff). Im Vakuum entweichen 4 Mol. H_2O, während 2 Mol. fester gebunden sind (Graham, A. P. 29. 31). Das Gleiche ist bei 200° der Fall (Al. Mitscherlich). In trockener Luft soll es bei gewöhnlicher T. 5 Mol. H_2O verlieren, das letzte Molekül entweicht bei 80° (Dibbits, A. neerland. 13. 478). Nach A. Weber (B. 1882. 2316) wird $CaCl_2$ bei 200° vollständig entwässert und verliert nicht nur 4 Mol. H_2O. Löst sich in H_2O unter Kälteerzeugung. Beim Lösen von 25 Thln. in 10 Thln. H_2O von 10,8° fällt die T. auf 12,4°. Lösungswärme $(CaCl_2.6H_2O) = -3258$ cal. (Rüdorff, B. 2. 68). Beim Mischen von 1 Mol. $CaCl_2.6H_2O$ und 8,45 Mol. Schnee wurde eine T. von $-54,9°$ beobachtet.

$CaCl_2 + 4H_2O$ entsteht bei 15° aus der 55%igen $CaCl_2$-Lsg. (Lefebvre), sowie durch wiederholtes Schmelzen der $6H_2O$ enthaltenden Verbindung (Hammerl, A. W. [2] 72. 667).

Lescoeur (C. r. 92. 1158) hat durch Bestimmung der Dissociationsspannung die Existenz folgender Hydrate des $CaCl_2$ wahrscheinlich gemacht: $CaCl_2 + 6H_2O$, $CaCl_2 + 4H_2O$, $CaCl_2 + 2H_2O$. Die Annahme von de Coppel (A. ch. [4] 24. 519), dass in der wässerigen Lsg. von $CaCl_2$ ein höheres Hydrat $CaCl_2.15H_2O$ enthalten sei, wird hierdurch widerlegt. Durch Eindampfen einer Chlorcalciumlsg. bis 200° entsteht das Hydrat $CaCl_2 + 2H_2O$ (Mitscherlich). Erh. man

kryst. $CaCl_2$ über 200°, so wird es wasserfrei und liefert nach dem Schmelzen eine poröse, in reinem Zustande weisse Masse. Nach Bakhuis-Roozeboom (R. 1889. 8. 1) existirt ausser den Hydraten mit 6, 4 und $2H_2O$ auch das Hydrat $CaCl_2.H_2O$. Das Hydrat mit $6H_2O$ wird durch Abkühlen einer Lsg. von 102,7 Thln. $CaCl_2$ in $100H_2O$ erhalten; es schmilzt bei 30°. Existirt auch in Lsgn. mit höherem $CaCl_2$-Gehalt, kann aber aus denselben nur nach Zusatz eines Krystalls abgeschieden werden. Das Hydrat $CaCl_2.4H_2O$ wird durch Abkühlung der Lsg. von 103 bis 127 $CaCl_2$ in 100 H_2O auf 18 bis 38° erhalten. Existirt in einer stabilen α-Modifikation und einer labilen β-Modifikation, welche grössere Löslichkeit besitzt, als die α-Verbindung. Die β-Modifikation geht bei 30°, die α-Modifikation bei 45° in $CaCl_2.H_2O$ über. Dieses Hydrat scheidet sich bei 175° bei einem Gehalt von 275 Thln. $CaCl_2$ in $100H_2O$ ab. Bei noch höherer T. scheidet sich $CaCl_2.H_2O$ ab. Die $CaCl_2$-Lsgn. zeigen verschiedene Uebersättigungserscheinungen besonders zwischen 30 und 45°.

SG. des wasserfreien $CaCl_2$ 2,24 (Filhol), 2,205 bei 0°, 2,12 beim S. (Quincke, P. 138. 141), 2,16 bei 27° (Favre und Valson).

S. 723° (Carnelley).

Die Lsg. des kryst. $CaCl_2$ enthält nach Hammerl (A. W. [2] 72. 287):

	$CaCl_2$	$CaCl_2.6H_2O$
—22°	32,24%	63,61%
0	36,91	72,82
+ 7,39	38,77	76,49
+13,86	41,03	80,95
+19,35	42,50	83,85
+23,46	44,15	87,11
+24,47	45,33	89,44
+27,71	46,30	91,35
+29,53	50,67	99,97

Nach Tilden (Soc. Ch. Ind. 1884. 45) beträgt das Gewicht des kryst. Salzes in 100 Thln. H_2O bei 0° 165,7, bei 40° 7141,0. Étard stellte (C. r. 98. 993, 1276, 1432) für die Löslichkeit des kryst. Salzes die Formeln auf: Zwischen —18 bis +6° $s = 32 + 0,2148\,t$, zwischen 50 und 70° $s = 54,5 + 0,0755\,t$. Nach Kremers (P. A. 99. 444; 103. 65) ist 1 Thl. wasserfreies $CaCl_2$ bei 10° in 1,58 Thln., bei 40° in 0,83 Thln., bei 60° in 0,72 Thln. H_2O lösl.

100 Thle. H_2O lösen bei

0	5	10	15	20	25	30	33	35°
49,6	54	60	66	74	82	93	100	104 Thle. $CaCl_2$
40	50	60	70	80	90	95	99°	
110	120	129	136	142	147	151	154 Thle. $CaCl_2$	

(Mulder, Scheikund. Verhandel. Rotterdam 1864. 105).

SG. und Gehalt von $CaCl_2$-Lsgn. bei 18,3° (Schiff).

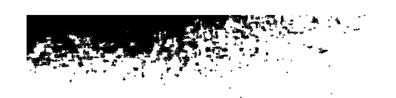
SG.	$CaCl_2 + 6H_2O$ %	$CaCl_2$ %	SG.	$CaCl_2 + 6H_2O$ %	$CaCl_2$ %
1,0039	1	0,507	1,1575	36	18,245
1,0079	2	1,014	1,1622	37	18,752
1,0119	3	1,521	1,1671	38	19,259
1,0159	4	2,028	1,1719	39	19,766
1,0200	5	2,534	1,1768	40	20,272
1,0241	6	3,041	1,1816	41	20,779
1,0282	7	3,548	1,1865	42	21,286
1,0323	8	4,055	1,1914	43	21,793
1,0365	9	4,562	1,1963	44	22,300
1,0407	10	5,068	1,2012	45	22,806
1,0449	11	5,575	1,2062	46	23,313
1,0491	12	6,082	1,2112	47	23,820
1,0534	13	6,587	1,2162	48	24,327
1,0577	14	7,096	1,2212	49	24,834
1,0619	15	7,601	1,2262	50	25,340
1,0663	16	8,107	1,2312	51	25,847
1,0706	17	8,611	1,2363	52	26,354
1,0750	18	9,121	1,2414	53	26,861
1,0794	19	9,625	1,2465	54	27,368
1,0838	20	10,136	1,2516	55	27,874
1,0882	21	10,643	1,2567	56	28,381
1,0927	22	11,150	1,2618	57	28.888
1,0972	23	11,657	1,2669	58	29,395
1,1017	24	12,164	1,2721	59	29,902
1,1062	25	12,670	1,2773	60	30,408
1,1107	26	13,177	1,2825	61	30,915
1,1153	27	13,684	1,2877	62	31,422
1,1199	28	14,191	1,2929	63	31,929
1,1246	29	14,698	1,2981	64	32,436
1,1292	30	15,204	1,3034	65	32,942
1,1339	31	15,711	1,3087	66	33,449
1,1386	32	16,218	1,3140	67	33,956
1,1433	33	16,725	1.3193	68	34,463
1,1480	34	17,232	1,3246	69	34,970
1,1527	35	17,738	1,3300	70	35,476

SG. der Lsgn. nach Gerlach (Fr. 8. 251) bei 15° und einem Gehalte an wasserfreiem $CaCl_2$ von

1%	1,0085	25%	1,2337
5	1,0426	30	1,2879
10	1,0870	35	1,3434
15	1,1336	40,66	1,4110
20	1,1822		

Die Tensionsmaxima der Lsgn. sind nach Lescoeur (C. r. 92. 1158) (h = Tensionsmaxima bei 100° in mm Hg, p = Gewicht des $CaCl_2 . 6H_2O$ in 100 Thln. H_2O):

$CaCl_2 + nH_2O$	h	p	
$CaCl_2 + 81,38\ H_2O$	740	16,13	flüssig
$CaCl_2 + 13,73\ H_2O$	580	157,4	flüssig
$CaCl_2 + 9,95\ H_2O$	433	307,6	flüssig
$CaCl_2 + 9,40\ H_2O$	364,5	357,3	flüssig



$CaCl + n H_2O$	h	
$CaCl_2 + 5{,}25\ H_2O$	204	fest
$CaCl_2 + 4{,}38\ H_2O$	133	
$CaCl_2 + 4{,}04\ H_2O$	132	
$CaCl_2 + 3{,}95\ H_2O$	134	
$CaCl_2 + 3{,}12\ H_2O$	133	
$CaCl_2 + 2{,}09\ H_2O$	132	
$CaCl_2 + 1{,}99\ H_2O$	60	
$CaCl_2 + 1{,}03\ H_2O$	59	
$CaCl_2 + 0{,}87\ H_2O$	26	Die Tension stellt sich nur sehr langsam her, die Bestimmungen sind daher unsicher.
$CaCl_2 + 0{,}46\ H_2O$	14	

Die Tensionen vermindern sich mit abnehmendem n bis auf $4 H_2O$, von 4 bis $2 H_2O$ bleibt die Tension fast konstant auf 132. In dem Zeitpunkt, wo $n = 2$ wird, vermindert sich die Tension plötzlich um mehr als die Hälfte, um dann für alle Werthe zwischen 2 und 1 wieder konstant zu werden. Bei weniger als $1 H_2O$ tritt dann wieder eine rasche Abnahme der Tension ein. Tension von

	$CaCl_2.2H_2O$	$CaCl_2.4H_2O$
bei 35,5°	4	8,5 mm
„ 65	13	32 „
„ 78	24	57 „
„ 100	60	132 „
„ 129	175	— „

Bei 129° ist $CaCl_2.4H_2O$ keine chemische Verbindung mehr. Ges. Lsg. siedet bei 180° (Rüdorff, B. 2. 68). Sied. der Lsgn. bei verschiedener Konzentration nach Legrand:

44,0	58,6	73,6	104,6	136,3	178,2	212,1	276,1	325,0 % $CaCl_2$
100	115	120	130	140	152	160	172	179,5 Sied.

Wasserfreis $CaCl_2$ löst sich unter bedeutender Wärmeentwickelung, pro Molekül $CaCl_2$ werden 18,106 Cal. frei.

$CaCl_2$ löst sich in absolutem Alk. 10 Thle. C_2H_5OH lösen bei 86° 7 Thle. $CaCl_2$. Ebenso löst sich $CaCl_2$ in Isobutyl- und Gährungs-amylalkohol. Es entstehen hierbei Molekularverbindungen $CaCl_2 + 3 C_2H_5O$, $CaCl_2 + 3 C_4H_{10}O$, $CaCl_2 + 3 C_5H_{12}O$ (Heindl, A. W. [2] 83. 533).

In HCl ist $CaCl_2$ weniger lösl. als in H_2O. Die Löslichkeit nimmt regelmässig mit zunehmendem HCl-Gehalt ab, ist grösser in der Hitze als in der Kälte, aber immerhin noch selbst in mit HCl ges. Lsgn. bedeutend. Aus den konz. Lsgn. scheiden sich kryst. Hydrate ab, mit weniger Krystallwasser als die aus reinem H_2O entstehenden Kryst. Bei 12° ges. HCl löst 27 % $CaCl_2.2H_2O$ (Ditte, C. r. 92. 242).

Unlösl. in flüss. CO_2 (Cailletet, C. r. 75. 1271). 1 % kryst. $CaCl_2$ erniedrigt den Gefrierpunkt der Lsg. um 0,227° (Rüdorff, P. 114. 63). Wässerige Lsgn. von $CaCl_2$ zeigen keine Doppelbrechung (Kundt, A. ch. [2] 13. 110). Isotonischer Koeffizient 4,3 (de Vries, R. 3. 20).

Spez. Wärme der Lsgn.: $CaCl_2 + n H_2O . Wn = 75 + 18 (n - 6)$ (Pagliani, A. Ph. Beibl. 6. 16).

Lösungswärme von $CaCl_2$-Lösungen bei 17,91°.

$CaCl_2$ mit	$CaCl_2$ %	Lösungswärme von 100 g in einer unendlichen Quantität H_2O	Lösungswärme eines Grammmolekularverhältnisses der Lsg. in einer unendlichen Quantität H_2O
6 H_2O	50,661	3050	6662
7 „	46,812	2315	5472
8 „	43,507	1748	4446
9 „	40,637	1363	3711
10 „	38,153	1068	3097
15 „	28,662	458	1768
20 „	23,550	301	1414
50 „	10,970	90,6	917
100 „	5,803	40,5	772
200 „	2,998	18,1	690
1500 „	0,409	1,27	344
3500 „	0,176	0,30	189

(Pickering, Ber. **1894**. 67).

Geschmolzenes $CaCl_2$ reagirt alkalisch, wenn nicht beim Schmelzen etwas NH_4Cl zugesetzt wurde. 100 Thle. absorbiren 119 Thle. NH_3, der entstandene Körper ist vielleicht $CaCl_2.8NH_3$. Auch die Lsg. von $CaCl_2$ absorbirt sehr reichlich NH_3. $CaCl_2$ wird durch Wasserdampf zerlegt. Ebenso durch H_3PO_4 (Piccard, Schweiz. polyt. Z. **11**. 83), durch Essigsäure (Buchn. Repert. **14**. 489). Es setzt sich mit $Ba(OH)_2$, $Ba(SH)_2$ um (Rosenstiehl, Mulhous. Soc. Bull. **40**. 134), sowie mit $BaCO_3$ (Karsten, Salinenkunde **2**. 274), $SrSO_4$ (Ullik, A. W. **1868**), mit CaS (Lunge, D. **243**. 157), mit KNO_3 (Enklaar, A. neerland. **17**. 232). Wird durch Br zersetzt. Setzt sich mit Magnesiumhydrokarbonat $MgCO_3 + 3H_2O$ glatt in $MgCl_2$ und $CaCO_3$ um (Borsche Brunjes, D.R.P. Nr. 46727). Bei 400 bis 450° wird die Cl-Menge durch Br verdrängt:

$$CaCl_2 + 1Br \qquad + 9Br$$
$$2,5 \qquad 8,28.$$

Bei der Elektrolyse entwickelt sich Cl und es entstehen Hypochlorite und Chlorite (Lidow und Tichornikow, Bl. [2] **38**. 552).

Anwendung. Zum Trocknen von Flüssigkeiten und Gasen, zu feuerfesten Anstrichen, zum Konserviren von Steinmassen, zum Besprengen von Strassen, um den Staub zu tilgen, zur Darstellung von Steinbühler Gelb, in der Appretur, in Alizarin- und Zuckerfabriken, zur Darstellung von Chlorbaryum, Annaline, zu Kältemischungen etc. Soll zur Reinigung des Leuchtgases dienen (Roustan, D.R.P. Nr. 46135).

Calciumoxychlorid, Basisches Chlorcalcium $Ca_2CO_2H + 7H_2O$ entsteht durch Glühen von $CaCl_2$ mit CaO (Smith, A. Ph. **159**. 84). Aus $Ca(OH)_2$ und HCl-Gas entsteht eine harte Masse, die wahrscheinlich Calciumoxychlorid enthält (Göpner, D. **209**. 204). Entsteht durch Kochen von $CaCl_2$ mit Kalkwasser (Rose, Schw. **29**. 155; P. **93**. 612). Feine Nadeln, durch H_2O, Alk. zersetzlich. Rose nimmt die Formel $2CaOCaCl_2.15H_2O$, Grimshaw (Ch. N. **30**. 280) die Formel

$3CaO.CaCl_2.15H_2O$ an. Letzterer schreibt der Verbindung die Konstitution $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ca(OH)}{CaCl}>O + 7H_2O$ zu. Bildungswärme: $CaCl_2$ (fest) + 3CaO (fest) + $16H_2O$ (flüss.) = + 92000 cal. (André, A. ch. [6] 3. 126).

Calciumhypochlorit $Ca(OCl)_2$. Man bringt einen wässerigen Auszug von Chlorkalk in einer Kältemischung zum Gefrieren und thaut das erhaltene Eis auf dem Filter auf (Kingzett, Soc. Ch. Ind. [2] 13. 404). Die Existenz der Verbindung ist von Troost und Lunge (Ch. N. 46. 148) bestätigt. Kryst. mit 4 Mol. H_2O in federförmigen Kryst. (Kingzett l. c.; Ch. N. 46. 120).

Chlorkalk.

Als Chlorkalk bezeichnet man das Einwirkungsprodukt von Cl auf festes $Ca(OH)_2$. Es gelingt nicht, durch Einwirkung von Cl auf $Ca(OH)_2$ alles $Ca(OH)_2$ in eine bleichende Verbindung überzuführen, vielmehr bleibt stets ein Theil unangegriffen (Lunge und Schoeppi, D. 237. 63). Die grösste Menge von „wirksamem" Cl, die in einem Chlorkalk enthalten sein kann, beträgt 44%. Der Gehalt an wirksamem Cl ist je nach den Versuchsbedingungen verschieden. Selbst unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen kann ein verschiedener Cl-Gehalt vorkommen, was vielleicht durch Strukturverschiedenheiten des Kalkes durch Brennen, Löschen etc. erklärt werden kann. CaO vermag nicht Cl zu absorbiren, wohl aber eine Mischung von CaO und $Ca(OH)_2$ (Kopfer, A. 177. 314; Stahlschmidt, D. 221. 243; Lunge und Schaeppi). Wenn hiernach die Behauptung von Graham, Merz (D. 153. 358), Fricke und Reimer (D. 192. 297), dass völlig wasserfreies $Ca(OH)_2$ keinen Chlorkalk liefert, auch unrichtig ist, so hat sich jedenfalls ein bemerkenswerther Einfluss des H_2O-Gehaltes auf den Chlorirungsprocess gezeigt. Der stärkste Chlorkalk wird bei einem H_2O-Gehalte des $Ca_2(OH)_2$ von 2 bis 4% erhalten bei Verwendung von trockenem Cl. Ist das Cl-Gas selbst feucht, so darf der Kalk nur 1% H_2O enthalten. Lunge und Schaeppi fanden folgende Beziehungen zwischen dem H_2O-Gehalte und der Aufnahme von Cl:

H_2O-Gehalt des benutzten Kalkes; $Ca(OH)_2$ = 24,33 Proz. H_2O	Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Cl	H_2O-Gehalt des benutzten Kalkes; $Ca(OH)_2$ = 24,33 Proz. H_2O	Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Cl
6,5	9,06	26,0	40,89
13,6	32,34	27,8	43,13
13,6	33,34	28,2	40,36
17,6	37,38	30,1	38,78
21,6	38,82	31,8	36,85
24,0	40,71		

Auch die T. ist von Einfluss. Am besten ist nach Gmelin 18° (entschieden unrichtig), Hurter 40°, Bobierre 50°, Scheurer-Kestner 55°. Lunge und Schaeppi fanden bei Benutzung von feuchtem Cl folgende Werthe:

T.	Wirksames Cl	T.	Wirksames Cl
—17°	2,3	+40°	41,18
0	19,88	+45	40,50
+ 7	33,24	+50	41,52
+21	35,50	+60	39,40
+25	39,50	+90	4,26
+30	40,10		

Eigenschaften. Weisses Pulver, weniger hygroskopisch als $CaCl_2$. In 20 Thln. H_2O unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes lösl. Mit Säuren, auch CO_2 in Gegenwart von H_2O wird Cl frei. Wird von NH_3 vollig zersetzt (s. u.). Gewisse Metalloxyde (Fe_2O_3, CuO, HgO, MnO_2) machen O frei (Mitscherlich, Böttger, J. pr. 95. 309; Fleitmann, A. **134**. 64). Bei 100° unzersetzt haltbar, beim Glühen entsteht O (Deville und Debray). Wird durch H_2O in $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ zerlegt, nicht aber durch Alk. Beim Kochen der Lsg. entweicht O, $Ca(ClO_3)_2$ entsteht nur in geringer Menge (Lunge, Soc. Ch. Ind. 4. 722). Mit $NaHCO_3$ gekocht gibt die Lsg. CO_2 und O. Die zunächst entstandene freie HClO (nach: $Ca(OCl)_2 + NaHCO_3 = CaCO_3 + NaOCl + HClO$) zerfällt in O und HCl. Letzteres zersetzt $NaHCO_3$ (Austen, Am. **11**. 80).

Konstitution. Millon und Muspratt fassten den Chlorkalk als ein Calciumoxychlorid auf. Berzelius hielt den Chlorkalk für das Calciumsalz der Chlorigen Säure, eine Anschauung, die von Gay-Lussac nach der von Balard gemachten Entdeckung der Unterchlorigen Säure entsprechend modifizirt wurde, indem er die Anwesenheit des unterchlorigsauren statt chlorigsauren Calciums annahm. Gay-Lussac stellte folgende Formel für die Bildung des Chlorkalks auf (A. ch. [3] 5. 273): $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$. Gegen diese Annahme kann angeführt werden, dass bedeutend weniger $CaCl_2$ im Chlorkalk vorhanden ist, als dieser Bildungsgleichung entspricht. Ein Chlorkalk mit so bedeutendem $CaCl_2$-Gehalt müsste ausserordentlich hygroskopisch sein, was thatsächlich nicht der Fall ist. Fresenius war (A. **118**. 317) der Erste, welcher auf diesen Umstand aufmerksam machte und ebenso die Unmöglichkeit, alles $Ca(OH)_2$ in Chlorkalk überzuführen, berücksichtigte. Um diese Beobachtungen zu erklären, nahm Fresenius die Anwesenheit eines Calciumoxychlorides im Chlorkalk neben Calciumhypochlorit an: $4Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2.2CaO = 4H_2O$. Diese Annahme, von der Fresenius selbst zurückgekommen zu sein scheint, wurde von dem Augenblick an hinfällig, als es gelang, Chlorkalk mit mehr als 32% wirksamem Cl, der höchsten nach der Formel von Fresenius zulässigen Menge, herzustellen. Später gelang es auch, ein Calciumoxychlorid (Bolley) zu gewinnen. Dasselbe wird aber bei Cl-Ueberschuss in Calciumhypochlorit übergeführt. Odling nahm die Formel $Ca<^{OCl}_{Cl}$ (Manual **1**. 56) an. Stahlschmidt wies (B. 8) namentlich auf das stete Vorkommen von $Ca(OH)_2$ hin und nahm zur Erklärung desselben ein basisches unterchlorigsaures Calcium $Ca<^{OH}_{OCl}$ an. Die Bildung des Chlorkalks

entspricht dann der Gleichung $3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2Ca<^{OH}_{OCl} + CaCl_2 + 2H_2O$. Lunge, der eine Zeit lang diese Formel für die beste Erklärung der Bildung des Chlorkalks annahm, gab diese Ansicht (l. c.) auf, weil nach derselben nur ein Gehalt von 39% wirksamem Cl möglich ist, während Chlorkalk mit 44% existirt. Lunge und Schaeppi traten deshalb für die Odling'sche Formel ein und nahmen im Chlorkalk die Verbindung $2CaOCl_2 . H_2O$ an. Das unzersetzte $Ca(OH)_2$, dessen Menge wechselt, ist mechanisch beigemengt. Die Bildung des Chlorkalks wäre hiernach als eine der begrenzten Reaktionen aufzufassen. Die Anwesenheit von $CaCl_2$ ist deshalb nicht anzunehmen, weil alles Cl, auch das nicht wirksame, durch CO_2 ausgetrieben werden kann. Auch Trant O'Shea trat (Soc. Ch. Ind. **43**. 410) für die Odling'sche Formel ein. Behandelt man Chlorkalk mit Alk., so zeigt sich, dass auf 1 CaO im Ganzen 2 Cl vorhanden sind. Auf 1 CaO findet sich 1 wirksames Cl. Das wirksame Cl macht die Hälfte des überhaupt vorhandenen Cl aus. Dem Chlorkalk kann durch Alk. kein $CaCl_2$ entzogen werden. Diese Thatsachen sprechen für Odling's Formel, sind dagegen mit Stahlschmidt's Formel schwer vereinbar.

Dreyfuss dagegen glaubte einen Beweis für Stahlschmidt's Formel in dem Verhalten des Chlorkalks gegen alkoholisches NH_3 zu sehen (Bl. [2] **41**. 600). Nach Dreyfuss ist der Chlorkalk $2Ca<^{OH}_{OCl}>CaCl_2 + 2HO$. Dreyfuss behandelt festen Chlorkalk mit NH_3-Flüss. und Alk., erh. zum Kochen und bestimmt die im Alk. gelöste CaO-Menge. Dann wird Chlorkalk geschmolzen. Die Hälfte des nutzbaren Kalkes soll bei diesen Operationen als $CaCl_2$ in Lsg. gehen, die andere Hälfte als $Ca(OH)_2$ im Rückstand bleiben. Die Einwirkung von NH_3 auf Chlorkalk wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: 1. $4CaHCO_2 + 2CaCl_2 + 2NH_3 . H_2O = 2NH_4Cl + CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + O_4$. Die Zerzetzung beim Schmelzen entspricht der Gleichung 2: $4CaHClO_2 + 2CaCl_2O + H_2O = 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + Cl_2 + O_2$. Die analytischen Resultate sollen diesen Ansichten entsprechen. Dreyfuss bestreitet ausserdem, dass Alk. nicht dem Chlorkalk $CaCl_2$ entzieht und dass CO_2 alles Cl austreibt.

Lunge und Schoch halten (B. **20**. 1474) diesen Ausführungen gegenüber die früheren Beweise zu Gunsten der Formel Odling's aufrecht. Vor allen Dingen machen sie auf Irrthümer in der Formulirung von Dreyfuss (die oben angegebenen Formeln sind von Lunge aus den von Dreyfuss nach der französischen Schreibweise aufgestellten Formeln umgeschrieben) aufmerksam. Beim Kochen von Chlorkalk mit NH_3 muss das auf der rechten Seite der Gleichung 1. auftretende NH_4Cl durch $Ca(OH)_2$ zersetzt werden. Es müsste die Reaktion eintreten 3: $2NH_4Cl + 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 = 2NH_3 + 4CaCl_2 + 2Ca(OH)_2$. Man müsste also nicht die Hälfte, sondern zwei Drittel des CaO als $CaCl_2$ wiederfinden und es ist nicht möglich, dass bei der Behandlung von Chlorkalk mit NH_3 die gleiche Kalkmenge entsteht wie beim Schmelzen, vorausgesetzt, dass die Reaktionen in dem von Dreyfuss angegebenen Sinne stattfinden. Die Behauptung, dass bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkalk O entwickelt und NH_3 nicht angegriffen wird, wie aus Gleichung 3. gefolgert werden muss, ist

irrig. Es zeigt sich, dass bei der Einwirkung von NH_3 bedeutend mehr CaO in Lsg. geht, als nach Dreyfuss anzunehmen ist. Bei Anwendung absolut alkoholischer NH_3-Lsg. geht weniger als die Hälfte des nutzbaren Kalkes in Lsg. Die von Dreyfuss angegebene Methode ist unbrauchbar, namentlich wenn man, wie Dreyfuss, Alk. und H_2O verwendet. Auch wässeriges NH_3 reagirt nicht im Sinne von Gleichung 1. und 3. Vielmehr findet, wie auch Kolb (A. ch. [4] **12.** 269) angibt, die Reaktion: $2NH_3 + 3CaOCl_2 = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2N$ statt. Es entwickelt sich N und zwar in so reinem Zustande, dass die Reaktion zur Gewinnung von reinem N geeignet ist.

Nach Kraut (A. **214.** 354; **219.** 129) enthält Chlorkalk 4 At. Cl und 3 Mol. CaO. Er enthält gleiche Mol. $CaCl_2$ und $Ca(ClO)_2$, von denen ein Salz mit CaO zu einem basischen Salz verbunden ist. Diese Anschauung ist also der Stahlschmidt'schen Formel ziemlich ähnlich. Um die völlige Zersetzung des Chlorkalks durch CO_2 zu erklären, wird angenommen, dass zunächst Unterchlorige Säure freigemacht wird und diese mit $CaCl_2$ in Reaktion tritt: $Ca(OCl)_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2O$; $CaCl_2 + Cl_2O + CO_2 = CaCO_3 + 2Cl_2$.

Anwendung. Chlorkalk dient zum Bleichen, als fäulnisswidriges Oxydations- und Desinfektionsmittel, zur Darstellung von O, Cl, Chloroform, Farbstoffen, in der Zeugdruckerei, als Arzneimittel etc.

Calciumchlorat $Ca(ClO_3)_2$. Bildung und Darstellung. Man leitet Cl in kochende Kalkmilch. Es entsteht (Calvert, Soc. **3.** 106) hierbei $Ca(ClO_3)_2$, gemischt mit $CaCl_2$. Das Gemenge ist jedoch nicht zu trennen. Auf diese Weise kann also $Ca(ClO_3)_2$ nicht rein dargestellt werden, obgleich es, wie sicher nachgewiesen, in Lsg. vorhanden ist. — Man neutralisirt wässerige $HClO_3$ mit $CaCO_3$ (Wächter, J. pr. **30.** 324). Aus Chlorkalk beim Kochen mit H_2O unter Einleiten von Cl (Lunge, Soc. Ch. Ind. **4.** 722). Die Methode eignet sich nach obigen Angaben nicht zur Darstellung. Ohne Einleiten von Cl entsteht nur wenig $Ca(ClO_3)_2$. Kryst. mit $2H_2O$ in rhombischen Säulen. Llösl. in H_2O, an der Luft zerfliesslich, llösl. in Alk. Schmilzt bei 100° beim raschen Erhitzen, beim allmählichen Erhitzen findet kein Schmelzen, sondern in höherer T. nur Zersetzung unter Entwickelung von O statt. Die Zersetzung erfolgt jedoch nicht glatt, es bildet sich auch Cl und es bleibt neben $CaCl_2$ auch CaO zurück (Wächter).

Calciumperchlorat $Ca(ClO_4)_2$ aus Ueberchlorsäure und Kalkhydrat. Die Lsg. gibt beim Verdampfen im Vakuum zerfliessliche, auch in Alk. lösl. Prismen.

Calcium und Brom.

Calciumbromid, Bromcalcium $CaBr_2$; MG. 199,43; 100 Thle. enthalten 20,01 Ca, 79,99 Br. Bildung und Darstellung. Aus $CaCl_2$ und Br bei 400 bis 450° im Einschlussrohr. Die Reaktion ist unvollständig (Politzin, B. **1882.** 918). — Aus CaO und Br beim Glühen. Die Reaktion erfolgt nicht bei niederer T. — Aus $Ca(OH)_2$ und SBr_2. Man löst 20 Thle. S in 240 Br. und giesst die Lsg. in

dünne Kalkmilch, die 140 Thle. CaO enthält. In die entfärbte Flüss. wird CO_2 unter Kochen eingeleitet und das Filtr. von $CaCO_3$ mit dem doppelten Vol. Alk. erh. Nachdem sich im Verlaufe von einigen Tagen $CaSO_4$ abgeschieden hat, wird das Filtr. eingedampft (Faust, A. P. [2] 131. 216). — Aus $Ca(SO_3)_2$ und Br (Wendler, W. J. 1863. 291). — Aus 200 Br, 16 P und 75 CaO; Ausbeute 230 $CaBr_2$ (Klein, A. 128. 237). — Aus $Ca(OH)_2$, P und Br. Die durch Einwirkung von 12,5 Thln. Br und 1 Thl. P in Gegenwart von H_2O erhaltene Lsg. von HBr und H_3PO_4 wird mit $Ca(OH)_2$ neutralisirt. Das Filtr. wird eingedampft (Pettenkofer). — Aus $Ca(OH)_2$, Br, NH_3. Beim Zusatz von Br zu einer Mischung von Kalkmilch und NH_3-Lsg. entweicht N (Stas, Atomgewichte 160). — Aus $Ca(OH)_2$ und Eisenbromidbromür.

Eigenschaften. Seideglänzende Nadeln. Amorphe, weisse, bitterschmeckende Masse (Löwig). SG. 3,32 (Bödeker). Nicht unzersetzt in Glühhitze schmelzbar. Hygroskopisch. 100 Thle. H_2O lösen bei:

0	20	40	60	105°
125	143	213	278	312 Thle. $CaBr_2$

(Kremers, P. 103. 65).

SG. der Lsg. bei 19,5° und einem Gehalte von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50 Proz. $CaBr_2$
1,044	1,089	1,139	1,194	1,232	1,315	1,385	1,461	1,549	1,641

(Gerlach, Fr. 8. 285). SG. Salz + $100H_2O$ bei 15 bis 20° 1,088 (Mendelejeff, Ber. 1884. 155). Absorbirt NH_3. Wird durch konz. H_2SO_4 zerlegt.

Calciumbromat $Ca(BrO_3)_2$ entsteht aus $Ca(OH)_2$ und $HBrO_3$ oder aus $CaCO_3$ und $HBrO_3$ (Löwig). Kryst. mit 1 Mol. H_2O (Rammelsberg, P. 52. 98) monoklin, isomorph mit $Ba(BrO_3)_2$ und $Sr(BrO_3)_2$ (Marignac, A. Min. [5] 12. 65). SG. 3,329 (Topsoë). Löst sich in 1,1 Thln. kaltem H_2O (Rammelsberg). Bei 180° entweicht H_2O, bei höherer T. entsteht O und $CaBr_2$ (Rammelsberg).

Calcium und Jod.

Calciumjodid, Jodcalcium CaJ_2; MG. 292,99; 100 Thle. enthalten 13,62 Ca, 86,38 J. Bildung und Darstellung. Aus $Ca(OH)_2$ und HJ. Die Lsg. wird bei Luftabschluss zur Trockne gebracht (Gay-Lussac, Gilb. 49. 237). — Das aus $8CaSO_4$ und 3C erhaltene CaS wird in H_2O suspendirt und J, so lange noch Entfärbung stattfindet, eingetragen. Nach Zusatz von Kalkmilch lässt man mehrere Stunden stehen, filtr. und dampft ein (Liès-Bodart und Jobin, A. ch. [3] 54. 363). — Aus $Ca(SO_3)_2$ und J. — Aus J, P und $Ca(OH)_2$. 1 Thl. amorpher P, $40H_2O$ und 20J. Die Lsg. wird mit Kalkwasser neutralisirt. — Aus J, Fe und $Ca(OH)_2$.

Eigenschaften. Kryst. in Blättern, wasserhaltig in Nadeln. Stark hygroskopisch. 100 Thle. H_2O lösen bei

0	20	40	43	92°
192	204	228	286	435 Thle. CaJ_2

(Kremers, P. 103. 65).

SG. der Lsgn. bei 19,5° und einem Gehalte von

5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60 %
1,044	1,09	1,14	1,198	1,26	1,321	1,398	1,477	1,665	1,78	1,91

(Gerlach, Fr. 8. 585). Durch CO_2 zersetzlich, löst J auf und scheint ein Perjodid mit demselben zu bilden.

Calciumoxyjodid $CaJ_2, 3CaO + 16H_2O$ wird in langen Nadeln durch sechsstündiges Erhitzen von CaO mit einer ges. Lsg. von CaJ_2 im verschlossenen Gefäss auf 150° erhalten, auch durch Zusatz von CaO in kleinen Portionen zu einer siedenden konz. Lsg. von CaJ_2 (Tassilly, Bl. [3] 9. 629).

Jodkalk. Bringt man J mit $Ca(OH)_2$ und H_2O bei gewöhnlicher T. zusammen, so bildet sich neben CaJ_2 und $Ca(JO_3)_2$ eine farblose, schwach riechende, bleichende Verbindung „Jodkalk" $CaOJ_2$ oder $Ca(OJ)_2 + CaJ_2$. Nicht sehr beständig. Bei Lichtabschluss wird die Verbindung nur langsam verändert, schneller im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber selbst durch mehrstündiges Kochen nur zur Hälfte zerstört (Lunge und Schoch, B. 1882. 1882).

Calciumjodat $Ca(JO_3)_2$ kommt im Meerwasser vor (Sonstadt, Ch. N. 25. 196), wird dargestellt: 1. aus $CaCl_2$ und HJO_3 (Millon, A. ch. [3] 9. 413); 2. aus $CaCl_2$ und KJO_3 (Rammelsberg); 3. aus $Ca(NO_3)_2$ und KJO_3 (Ditte, Rech. sur l'acide jodique Paris 1870. 66). Kryst. mit $4H_2O$ nach 3., mit $6H_2O$ nach 2. Von den $6H_2O$ entweichen 5 Mol. bei 100° (Millon), das letzte Mol. bei 190°. Lösl. in H_2O, mehr in HNO_3 (Rammelsberg). 1 Thl. in $450H_2O$ von 18°, in 75 Thln. von 100° lösl. (Gay-Lussac, Rammelsberg), unlösl. in H_2SO_4 (Ditte), wird zersetzt durch HCl.

Normales Calciumhyperjodat, Metamonocalciumhyperjodat $Ca(JO_4)_2$ entsteht aus starksauren Lsgn. von $CaCO_3$ in HJO_4 (Rammelsberg, P. 134. 405).

Basisches Calciumhyperjodat, Calciumdimesohyperjodat $2CaO.J_2O_7$ entsteht: 1. Aus $Ca(NO_3)_2$ und dem Natriumsalz (Benckiser, A. 17. 259), 2. aus CaO_3 und HJO_4 (Rammelsberg). Nach 1. erhalten mit $7H_2O$ (Langlois, A. ch. [3] 34. 267), nach 2. mit $9H_2O$ (Ihre, Om öfverjodsyrans Maettningskap Örebro 1869. 19), nach Rammelsberg schwankt der H_2O-Gehalt. Das Salz mit 7 Mol. H_2O verliert alles H_2O bei 170° (Ihre), das zweite Salz erst über 200° (Rammelsberg).

Calcium und Fluor.

Calciumfluorid, Fluorcalcium $CaFl_2$; MG. 78,03; 100 Thle. enthalten 51,14 Ca, 48,86 Fl. Kommt in der Natur als Flussspath vor, auch in den Korallen. In den Knochen und im Zahnschmelz ist die Anwesenheit von $CaFl_2$ noch nicht sicher festgestellt. In Mineralwässern (Karlsbad).

Bildung und Darstellung. 1. Gefälltes $CaCO_3$ wird mit HFl-Lsg. digerirt. Es entsteht ein körniges Pulver. — 2. Die wässerigen

Lsgn. von Ca-Salzen geben mit Alkalimetallfluoriden eine schleimige Fällung, deren Reinigung sehr schwierig ist (Berzelius). Die Bildung von Kryst. wird durch Diffusion von Lsgn. von NH_4HFl und $CaCl_2$ erreicht (Becquerel, C. r. **79**. 82), sowie durch zehnstündiges Erhitzen der gelatinösen Fällungen mit verd. HCl auf 240° (Scheerer und Drechsel, J. pr. [2] **7**. 63) oder mit $NaHCO_3$ und HCl 60 Stunden auf 250° (Sénarmont, A. ch. [3] **32**. 129). Schmelzen von NaFl mit $CaCl_2$ und NaCl gibt gleichfalls $CaFl_2$ (Röder, Kryst. Fluorverbindungen 1863. 15). — Man erh. 10 Stunden lang $CaFl_2SiFl_4$ mit $CaCl_2$-Lsg.: $CaFl_2SiFl_4 + 2CaCl_2 + 2H_2O = 3CaFl_2 + SiO_2 + 4H_2O$ (Scheerer und Drechsel).

Eigenschaften. Kryst. in tesseralen Würfeln und Octaëdern. SG. 3,183 (Kenngott). Spez. Wärme 0,215 (Regnault), 0,209 (Kopp). Brechungsexponent für Roth 1,433, für Gelb 1,435 (de Cloizeaux). Nicht unlösl. in H_2O. Bei 15,6° lösen 1000 Thle. H_2O 0,37 Thle. $CaFl_2$ (Wilson, Ch. G. 1850. 366). Löslicher bei Gegenwart von CO_2 (Nicklès, A. ch. [3] **53**. 433), sowie bei Gegenwart von NH_3 und NH_4-Salzen (Rose). In kalter konz. HCl, HFl, H_2SO_4, HNO_3 lösl. und durch Verdünnung mit H_2O wieder ausfällbar. In heisser verd. HCl lösl., lösl. bei Gegenwart von $SiFl_4$ (Berzelius). Unzersetzt schmelzbar (Saussure, Magnus, P. **20**. 482). Bei 51° Wedgw. (Saussure), im Porzellanofen (Magnus) schmelzbar. Wird beim Glühen in O zersetzt (Smithson, A. phil. **23**. 101; Frémy, A. ch. [3] **47**. 17). Ueberhitzter Wasserdampf zersetzt $CaFl_2$ in CaO und HFl. Beim Schmelzen mit Alkalien tritt keine Veränderung ein (Berzelius), dagegen mit K_2CO_3 (Berthier, A. ch. **38**. 253; Plattner). O und Cl entwickeln bei hoher T. wahrscheinlich Fl. H_2SO_4 entwickelt HFl von 40° an (Berzelius). Bildungswärme: 0,5 $CaFl_2$ aus gasförmigem HFl und der Cl-Verbindung +33300, aus 0,5 $CaSO_4$ +26100 cal. (Guntz, A. ch. [6] **3**. 5).

Verwendung. Als Flussmittel, zur Herstellung von Tiegeln, Gewinnung von Fl-Verbindungen.

Calcium und Schwefel.

Calciummonosulfid, Einfach Schwefelcalcium CaS wird dargestellt: Aus CaO und S. Man glüht unter Luftabschluss. Neben CaS entsteht $CaSO_4$ (Becquerel, A. ch. [3] **22**. 244; A. Forster, P. **133**. 228). — Aus CaO und H_2S. Die Reaktion erfolgt bei Rothglut (Berzelius, Schw. **34**. 12). — Durch mässiges Erhitzen von $Ca(SH)_2$ im H_2S-Strom (Divers und Tetsukichi Shmidzu, Soc. Ch. Ind. **45**. 270). — Bei Glühhitze wird $CaSO_4$ durch H quantitativ reduzirt (Unger, A. **67**. 95). — Aus $CaSO_4$ und H_2O (Unger l. c.). — Man erh. $CaSO_3$ mit S bis zum Sieden des S. Die Reaktion verläuft jedoch nicht quantitativ im Sinne der Gleichung $CaSO_4 + 2S = CaS + 2SO_2$ (Sestini, B. **7**. 1295). — Man glüht entweder $CaSO_4$ im Kohlentiegel oder eine Mischung von $CaSO_4$ und 0,33 Kohle. Die Reduktion ist quantitativ (Berthier, A. ch. **22**. 233). — Aus $CaSO_4$ und

CO (Stammer, P. 82. 135). — Eine Mischung von $CaCO_3$ und der halben Gewichtsmenge S wird unter Luftabschluss geglüht (Becquerel, Forster). — Aus $CaCO_3$ und CS_2. Die Reaktion erfolgt quantitativ bei hoher T. (Schöne). — Aus $CaCO_3$ und Na_2S bei Rothglut (Dubrunfaut, Bl. [2] 1. 346; Scheurer-Kestner, A. ch. [4] 1. 412).

Eigenschaften. Amorph, gelblichweiss bis röthlichweiss (Berthier). Leuchtet nach dem Bestrahlen mit Sonnenlicht im Dunkeln (Cantons Phosphor). Lösl. in 500 Thln. H_2O, wird durch mehr H_2O zersetzt, ebenso durch weniger (H. Rose, P. A. 55. 433; Pelouze, Béchamp, A. ch. [4] 16. 222). Nach 48 Stunden löst 1 l H_2O von

10	18	40	60	90°
0,15	0,23	0,30	0,48	0,33 g CaS

(Kolb, A. ch. [4] 7. 126). Die Löslichkeit in H_2O wird durch Gegenwart von Na_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ oberhalb 14° vermehrt, durch NaCl vermindert. Kalkwasser von 60° löst 0,18 g CaS, Kalkmilch bei gleicher T. 0,55 g. In Natronlauge bei gewöhnlicher T. unlösl. Beim Kochen findet Umsetzung statt (Kolb). Na_2CO_3 zersetzt es nicht (Gossage, Ch. N. 1862. 269). Unschmelzbar, ziemlich beständig an der Luft, doch ist dies von der Darstellung abhängig. Das durch Reduktion mit H aus $CaSO_4$ erhaltene CaS oxydirt sich sehr schnell an der Luft (Unger), das auf anderem Wege gewonnene ist gegen den O der Luft selbst bei höherer T. beständig (Berthier). Durch H_2O bei hoher T. in CaO unter H_2S-Entwickelung überführbar (Lauth, Bl. 5. 249). Na entzieht dem CaS beim Schmelzen S (Kynaston, Ch. Soc. Ind. 2. 155). Durch die Phosphorchloride wird es in $CaCl_2$ verwandelt (Baudrimont, A. ch. 42. 19). Beim Kochen mit S und H_2O in CaS_4 überführbar (Schöne).

Calciumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffcalcium $Ca(SH)_2$. Darstellung. Man leitet H_2S in Kalkwasser bis zur Sättigung (Berzelius, P. A. 6. 442), indem man vortheilhaft eine 7%ige Lsg. verwendet (Pelouze, C. r. 62). Die Reaktion erfolgt nach: $Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(SH)_2 + 2H_2O$. Man erhält auch $Ca(SH)_2$ durch Einwirkung von H_2S-Gas auf trockenes $Ca(OH)_2$ in der Wärme, doch ist die Reaktion sehr unvollkommen (Berzelius). Divers und Tetsukichi-Shmidzu (Soc. Ch. Ind. 45. 270) erhalten die Verbindung durch Einleiten von H_2S in einen steifen Brei aus 1 Thl. gefälltem $Ca(OH)_2$ und etwas weniger als 4 Thln. H_2O. Die Masse verflüssigt sich und man setzt von Neuem $Ca(OH)_2$ hinzu. Diese Behandlung wird so lange wiederholt, bis die Lsg. beim Erkalten kryst. Bei dieser Darstellung ist die Gegenwart von Luft zu vermeiden, man kühlt am besten mit Eis. Die durch Absetzen geklärte Lauge wird im H_2S-Strom dekantirt, die beim Abkühlen ausgeschiedenen Kryst. werden durch Hindurchsaugen von H_2S von der Mutterlauge befreit. — Aus CaS durch Zersetzen mit H_2O. — Durch Einleiten von H_2S in eine kalte, genügend verd. Lsg. von CaS_5. Es scheidet sich S ab. — Aus Ca(OH)(SH) durch Zersetzung mit H_2O oder Alk. (Divers und Shmidzu). — Beim Einleiten von H_2S in $CaCO_3$ und H_2O entsteht $Ca(SH)_2$ neben $Ca(HCO_3)_2$ und H_2S (Béchamp, A. ch. [4] 16. 222).

Eigenschaften. Farblose Prismen mit $6H_2O$, die schon bei gelinder Wärme unter Zersetzung im Krystallwasser schmelzen. In einem

Viertel seines Gewichtes H_2O lösl., ebenso in Alk. SG. einer 32% wasserfreies oder 64% wasserhaltiges Salz enthaltenden Lsg. ist 1,255 bei 23°, einer von 37,5 bezw. 75,5% Salzgehalt 1,310 bei 23,5°. Eine nahezu ges. Lsg. verliert selbst in der Wärme beim Durchleiten von H_2S kein H_2O. Geht beim Behandeln mit H_2O oder $Ca(OH)_2$ in Ca(OH)(SH) über, beim gelinden Erwärmen im H_2S-Strom in CaS. Beim Durchleiten von Luft bildet sich Ca(OH)(SH), wenn der entwickelte H_2S fortgeleitet wird. Im anderen Fall entsteht unterschwefligsaures Calcium. Wird durch CO_2 zersetzt (Divers und Shmidzu). Beim Kochen der Lsg. mit S entweicht H_2S, es bildet sich CaS_5 (Odling). Nach v. Miller und Opel (D.R.P. 28067) zerfällt $Ca(SH)_2$ beim Kochen mit H_2O glatt in $Ca(OH)_2$ und H_2S. $Ca(SH)_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S$. Das $Ca(SH)_2$ ist der wesentliche und wirksame Bestandtheil des „Grünkalks", der als Enthaarungsmittel in der Gerberei Verwendung findet.

Kalkschwefelleber wird durch Glühen von Kalk mit etwa dem gleichen Gewicht S im Tiegel erhalten und besteht aus Schwefelcalcium und Calciumsulfat. Thiosulfat und Polysulfid werden bei der hohen T. zersetzt. Bei Zusatz von Kohle wird $CaSO_4$ zu CaS reduzirt. Die gelbröthliche Masse dient zur Bereitung von Bädern.

Calciumtetrasulfid, Vierfach Schwefelcalcium CaS_4 wird dargestellt durch Kochen von CaS mit 3S und H_2O. Amorph, nicht kryst. zu erhalten. Zersetzt sich beim Eindampfen mit H_2O unter Verlust von H_2S zu $Ca(OH)_2$, CaS und S. Vermag sich mit CaO zu verbinden.

Calciumpentasulfid, Fünffach Schwefelcalcium CaS_5 entsteht aus CaS_4 und S. Man kocht CaS_4 in wässeriger Lsg. mit S und verdampft im Vakuum. Rothgelbe, amorphe Masse.

Calciumoxysulfide. Calciumhydroxyhydrosulfid Ca(OH)(SH) entsteht: Aus $Ca(SH)_2$ und H_2S unter Luftabschluss; aus $Ca(SH)_2$ und H_2O; aus $Ca(SH)_2$ und $Ca(OH)_2$; aus CaS und H_2O; bildet farblose vierseitige Prismen in Form kleiner Nadeln, meist zu Krusten verwachsen oder sternförmig gruppirt. In H_2O llösl. Die Lsg. wird fast sofort in $Ca(OH)_2$ und $Ca(SH)_2$ zerlegt. Das Erstere scheidet sich aus, die letztere Verbindung bleibt in Lsg. An der Luft wird H_2S abgeschieden, während O aufgenommen wird. Aehnlich wie H_2O wirkt Alk. (Divers und Tetsukichi Shmidzu, Soc. Ch. Ind. 45. 270). Verbindet sich mit CS_2 zu den basischen Sulfokarbonaten: $Ca(OH)_2.2CaCS_3 + 7H_2O$ (rothe zerfliessliche Nadeln) und dem gelben Salz $2Ca(OH)_2.CaCS_3 + 10H_2O$.

$Ca(OH)_2.Ca(OH)(SH).3H_2O$ entsteht nach Folkard (Ch. N. 49. 258) durch Ueberleiten von trockenem H und H_2S über $Ca(OH)_2$, bis keine Gewichtsvermehrung mehr erfolgt. Graues Pulver von der Zusammensetzung $4Ca(OH)_2.3H_2S$. Jedenfalls ist die Verbindung als eine Verbindung von $Ca(OH)_2$ mit Ca(OH)(SH) aufzufassen. Dass Krystallwasser vorhanden ist, wie in der oben angegebenen Formel angenommen wird, ist nicht unwahrscheinlich. H_2O ist jedenfalls locker gebunden, wie der Verlust von H_2O bei 100° im Leuchtgasstrom beweist.

$2Ca(OH)_2.2Ca(OH)(SH)$ entsteht aus der Verbindung $4Ca(OH)_2.3H_2S$ beim Erhitzen auf 100° im indifferenten Gasstrom.

$2Ca(OH)_2.Ca(SH)(OH).CaS$ entsteht aus dem vorigen Körper beim Erhitzen und geht bei noch höherer T. in

$2CaO.[Ca(OH)(SH)].CaS$ über (Folkard). Wird beim weiteren Erhitzen unter Verglimmen zu $CaSO_4$ oxydirt.

Calciumoxytetrasulfid, Herschell's Krystalle $3CaO.CaS_4.12H_2O$. Man kocht 3 Thle. $Ca(OH)_2$, 1 Thl. S und 20 Thle. H_2O eine Stunde lang, filtr. und lässt unter Luftabschluss in Gegenwart von überschüssigem $Ca(OH)_2$ erkalten. Die mit kaltem H_2O gewaschenen Kryst. werden über H_2SO_4 getrocknet (Herschell, Edinb. phil. J. 1. 8). Durch Wiederholung der Operation mit dem Filtr. werden weitere, allerdings nicht reine Kryst. erhalten (Schöne, P. **117**. 77). Man kocht 50 g Schwefelblumen mit 100 g $Ca(OH)_2$ und 2 kg H_2O in einem mit einer Porzellanschale gut bedeckten Topf 6 Stunden lang, dampft dann schnell bis zu einem Viertel des Vol. ein und filtr. in eine Kochflasche, die 8 bis 14 Tage gut verschlossen kühl gestellt wird. Die abgeschiedenen Kryst. werden mit der Mutterlauge herausgespült und durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Flüss. befreit (Geuther, A. **224**. 178). — Orangefarbene vierseitige Prismen (Herschell), strohgelbe Prismen mit violettrothem Flächenschein (Geuther). Wird durch Luft zersetzt, verliert über H_2SO_4 H_2O (Geuther). Beim Erhitzen entweicht noch unter 100° H_2O und H_2S. Beim Glühen entstehen CaS, CaO, $CaSO_4$, $CaSO_3$. H_2O wirkt schon in der Kälte entfärbend. Alk. reagirt nicht. Beim Kochen bleibt $Ca(OH)_2$ zurück. HCl scheidet in verd. Lsg. S ab, konz. HCl gibt H_2S. Zusammensetzung der Verbindung nach Geuther $2CaO.CaS_3.10H_2O$ oder $2CaS_3.3CaO.20H_2O$.

$4CaO.CaS.18H_2O$, Buchner's Krystalle. 1. Man behandelt das durch Schmelzen von $Ca(OH)_2$ mit S erhaltene Gemisch mit einer zur völligen Zersetzung nicht genügenden Menge HCl oder Essigsäure und lässt bei Luftabschluss stehen (Buchner, Schw. **16**. 397; Buchholz und Brandes, Schw. **22**. 43). Wahrscheinlich beruht diese Methode auf dem Prinzip der Darstellungsweise 3. — 2. Aus CaS_4, S und H_2O. Nach halbstündigem Kochen von 2 Thln. CaS_4 mit 1 Thl. S und $20H_2O$ erhält man beim Stehenlassen der unfiltr. Lsg. unter Luftabschluss Kryst. (Schöne, P. **117**. 82). — 3. Aus CaS_4, $Ca(OH)_2$ und $Ca(SH)_2$ (Schöne, P. **117**. 82). Hierauf beruht wohl auch das Verfahren von Rose (P. A. 55. 433), nach welchem man $Ca(SH)_2$ durch Einleiten von H_2S in Kalkmilch darstellt und nach Oxydation durch Zutritt der Luft eindampft. — Orangegelbe Prismen des monoklinen Systems (Groth, P. A. **135**. 658), die auch bei Luftabschluss zersetzlich sind; bei 100° entweichen drei Viertel des H_2O, die Hälfte des durch Säuren zu entwickelnden S (Schöne). H_2O gibt CaS_4 und $Ca(OH)_2$. Mit Säuren sind 5,63% S als H_2S zu entwickeln. Nach Geuther ist die Zusammensetzung des Körpers $CaS_3.3CaO + 14$ oder $15H_2O$.

Calciumsulfit $CaSO_3$. Man leitet SO_2 in Kalkmilch (Anthon, D. **159**. 137) oder in eine Mischung von $CaCO_3$ und H_2O unter Vermeidung eines Ueberschusses von SO_2. Vermischt man eine Lsg. von $CaCl_2$ mit Na_2SO_3-Lsg., so fällt $CaSO_3$ nieder. Kryst. mit 2 Mol. H_2O (Muspratt, A. **50**. 274). Nach Carius (A. **106**. 328) entweicht das Krystallwasser im H-Strom bei 150°. Oxydirt sich an der Luft. Zer-

fällt beim Glühen unter Luftabschluss in $CaSO_4$ und CaS. 1 Thl. $CaSO_3$ ist in 800 H_2O von 15° lösl. Löst sich in SO_2. 100 ccm 9%ige SO_2-Lsg. lösen 0,553 $CaSO_3$ (Gerland, J. pr. [2] 4. 119). Wird von J oxydirt (Wagner, J. 1862. 260).

Calciumbisulfit, Saures Calciumsulfit $CaHSO_3$ entsteht durch Lösen von $CaSO_3$ in SO_2, aus $Ca(OH)_2$ und SO_2. Unsicher wirkendes Desinfektionsmittel (Koch, Mon. scient. [3] 12. 423).

Basisches Calciumsulfit $Ca_6S_5O_{16}$ entsteht aus Ca und SO_2. Die trockenen Substanzen reagiren erst bei höherer T., oberhalb 400° (Schott, D. 202. 52; Birnbaum und Wittich, B. 1880. 651).

Calciumsulfat $CaSO_4$; MG. 135,73; 100 Thle. enthalten 29,40 Ca, 23,56 S, 47,04 O. Vorkommen. Wasserfrei als Anhydrit, mit 2 Mol. H_2O kryst. als Gyps, oft sehr grossblätterig und leicht spaltbar (Gypsspath, Selenit, Marienglas, Fraueneis, Lapis specularis). Faseriger, krystallinischer Gyps heisst Fasergyps. Körnig krystallinisch kommt der Gyps weiss als Alabaster, in gefärbtem Zustande als Gypsstein vor. Ausserdem findet sich Gyps in H_2O, sowie in Pflanzen, z. B. in der Rinde von Quillaja Saponaria (Quillajarinde).

Bildung und Darstellung. 1. Aus CaO und SO_3. Eine Reaktion tritt erst bei höherer T., in der Nähe des Glühens, ein (Rose, P. A. 38. 117). — 2. Aus CaO und H_2SO_4. Die Reaktion kann in äusserst heftiger Weise erfolgen. Es kann bei Verwendung konz. H_2SO_4 Glühen eintreten (Kastner, Kastn. 16. 229), sowie Lichterscheinung (Heinrich). Trotz der Lebhaftigkeit der Reaktion wird bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf CaO nicht alles CaO in $CaSO_4$ umgesetzt, weil das schwerlösl. $CaSO_4$ durch Umhüllung einen Theil des CaO der Wirkung der H_2SO_4 entzieht (Berzelius, A. 46. 246). — 3. Aus $Ca(OH)_2$ und H_2SO_4. Auch hier muss die Reaktion in stark verd. Lsg. vorgenommen werden, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen (Berzelius). — 4. Aus Kalksalzen und H_2SO_4 oder Sulfaten. Die Unvollständigkeit der Umsetzung bei Anwendung schwer oder nicht lösl. Kalksalze und H_2SO_4 ist nach dem unter 2. und 3. Gesagten selbstverständlich. Eine direkte Beobachtung hierüber liegt für $CaCO_3$ und konz. H_2SO_4 von Marx vor (N. Br. Arch. 15. 103). — 5. Nur in seltenen Fällen wird $CaSO_4$ nach 4. dargestellt. Doch wird die Methode immerhin auch zu technischen Zwecken bisweilen angewandt. Meist benutzt man allerdings das natürlich vorkommende $CaSO_4$.

Eigenschaften. Wasserfrei kryst. $CaSO_4$ im rhombischen System. SG. des Anhydrits 2,97 (Schrauf), 2,96 bei 4° im luftleeren Raum (Royer und Dumas). Aus Gyps erhaltenes wasserfreies $CaSO_4$ hat nach Filhol SG. 3,102, nach Karsten 2,927. Künstlicher Anhydrit, durch Schmelzen von 1 Thl. K_2SO_4 mit 4 bis 5 $CaCl_2$ SG. 2,969 (Manross, A. 82. 353). Selenit SG. 2,30, auf 200° erh. 2,577, auf dunkle Rothglut 3,911, auf lichte Rothglut 2,800, nach dem Schmelzen 2,654 (Mc. Caleb, Amer. Chem. Soc. 11. 35). $CaSO_4$ kryst. aus einer Lsg. von $CaSO_4$ in konz. H_2SO_4. SG. 3,028 bei 12° (Struve, Z. [2] 5. 324). Durch Erhitzen von $CaSO_4.2H_2O$ mit H_2O im Einschlussrohr auf 140—160° entstehen seidenglänzende feine Nadeln: $2CaSO_4.H_2O$ „halbgewässertes Calciumsulfat“ (Hoppe-Seyler, P. A. 127.



161). Diese Kryst., die Johnston (Phil. Mag. J. **13.** 325) und Johnson (Sill. Am. [2] 5. 112) auch in gewissen Kesselsteinen beobachtete, besitzen SG. 2,757 (Johnston), 2,69 (Johnson). Die Form ist nach Johnston prismatisch. Die Verbindung ist nach Le Chatelier auch im gewöhnlichen gebrannten Gyps vorhanden (C. r. **96.** 1668).

$CaSO_4 + 2H_2O$ kommt in sechsseitigen Prismen des monoklinen Systems vor, bisweilen als Zwillinge (gypse en fer de lance). Künstlich wird $CaSO_4 + 2H_2O$ durch Fällen von $CaCl_2$-Lsgn. mit nicht zu stark verd. H_2SO_4 erhalten. Der Niederschlag ist voluminös und krystallinisch. Wasserfreies $CaSO_4$ bildet mit H_2O eine schnell erstarrende Masse, deren Entstehung auf dem Wechsel von Lsg. und Krystallisation beruht (Knapp, D. **202.** 513). SG. 3,222 bei 0° im Vakuum (Le Royer und Dumas), 3,305 bei 15° (Stolba), 3,331 (Filhol). Das H_2O des Gypses entweicht langsam bereits bei 100° (Kraut und Precht, A. **178.** 129, Knapp-Gumino, Ch. C. **1871.** 148), nach Pape (P. A. **135.** 1) bereits unterhalb 100°. Die Schnelligkeit des Verlustes ist auch von der Form des Gypses abhängig (How, Phil. Mag. [4] **39.** 279). Nach Millon (A. ch. [3] **19.** 222) verliert Gyps 1,5 Mol. H_2O bei 110°, alles H_2O bei 300°. Diese Angaben sind unrichtig. Das Krystallwasser soll bereits bei 40° entweichen, vollständig bei 70° (Shenstone und Cuncall, Ch. Soc. **53.** 544). Gyps verliert nach Hoppe-Seyler sein H_2O auch beim Erhitzen mit ges. Lsg. von NaCl oder $CaCl_2$ auf 125 bis 130°, während H. Rose (P. A. **93.** 606) das Eintreten dieser Erscheinung bei Benutzung von NaCl bestreitet, sie aber bei Verwendung von Na_2SO_4 beobachtet hat. Der entwässerte (gebrannte) Gyps erstarrt um so leichter, bei je niederer T. er entwässert wurde. Ueber 204° (Zeidler, D. **180.** 471), 300° (Schott, D. **202.** 52, 355) erh. Gyps vereinigt sich sehr langsam mit H_2O (todt gebrannter Gyps). Auf 400 bis 500° erh. Gyps erhärtet mit H_2O erst nach Wochen, die Masse wird dann aber dichter, schwerer als gewöhnlicher Gypsguss, alabasterartig durchscheinend und mattglänzend. Gypsabgüsse werden in verschiedener Weise gehärtet, z. B. durch Bepinseln mit Barytwasser (Reissig), durch aufeinanderfolgendes Tränken mit Barytwasser und Borsäurelsg. (Fitzinger). Man tränkt auch den gebrannten Gyps mit Alaunlsg., trocknet, brennt wieder und macht ihn dann mit Alaunlsg. statt mit H_2O an (Keenes Cement). Eine Mischung aus 1 Thl. calcinirtem Borax und 44 bis 45 Thln. Gyps bildet den Pariancement.

Ueber die Löslichkeit von $CaSO_4.2H_2O$ in H_2O liegen verschiedene Angaben vor, deren geringe Uebereinstimmung wohl auf der Bildung übersättigter Lsgn. beruht. 1 Thl. Gyps löst sich in 461,5 Thln. H_2O (Buchholz), in 380 Thln. kaltem, 388 Thln. kochendem (Giese), zwischen 15 und 20° in 388 Thln. (Tipp, Ph. Viertelj. **3.** 506), bei 14,5° in 397 Thln. (Lecoq de Boisbaudran, A. ch. [4] **9.** 173), bei 14° in 445 Thln., bei 20,5° in 420 (Church, Laboratory **1.** 418), bei 16° in 457, bei 22° in 425 Thln. H_2O (Cossa, Bl. [2] **20.** 440). Auf $CaSO_4$ berechnet, würde sich folgende Löslichkeit ergeben: 578,5 Thle. H_2O (Buchholz), 481 kalt, 491 heiss (Giese), 491 (Tipp), 503 (Lecoq de Boisbaudran), 563 bei 14°, 531 bei 20,5° (Church), 578 bei 16°, 538 bei 22° (Cossa). Die für die Lsg. günstigste T. liegt nach Poggiale (A. ch. [3] **8.** 469) bei 35°, nach Marignac zwischen 32

und 41°. Um nicht übersättigte Lsgn. zu erhalten, muss man einen grossen Ueberschuss von $CaSO_4$ anwenden (Marignac, l. c. [5] 1. 274)

1 Thl. $CaSO_4.2H_2O$ löst sich bei

	0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°	
in	415	386	378	371	368	370	375	391	417	451	Thln. H_2O

1 Thl. $CaSO_4$ löst sich bei

	0	18	24	32	38	41	53	72	86	99°	
in	525	488	479	470	466	468	474	495	528	571	Thln. H_2O

(Marignac). Die Schnelligkeit der Lsg. des wasserfreien $CaSO_4$ ist von der T., die bei der Entwässerung innegehalten wurde, abhängig. SG. der ges. Lsg. bei 15° = 1,0022 (Stolba, J. pr. 97. 503). H_2O löst innerhalb einer Woche von je 19 g Gyps 0,2219, Selenit 0,1177, Anhydrit 0,0601 g (Mc. Caleb, Amer. Chem. J. 11. 31). Die Löslichkeit von $CaSO_4 . 2H_2O$ in H_2O wird durch die Anwesenheit verschiedener Salze bedeutend erhöht. Diese Vermehrung der Löslichkeit beruht meist auf der Bildung von Doppelsalzen, die in H_2O leichter lösl. sind, als $CaSO_4$. Infolgedessen ist $CaSO_4$ leichter lösl. in NaCl (Trommsdorff, N. Tr. [1] 18. 234, Wackenroder, A. 41. 316), $(NH_4)_2SO_4$ (Popp, Suppl. 8. 11), Na_2SO_4 (Henry, J. Ph. 12. 31), $Na_2S_2O_3$ (Diehl), KNO_3 (Vogel jun., Rep. [5] 5. 342), bernsteinsaurem Ammonium (Wittstein, Rep. 57. 18). $CaSO_4$ ist sowohl in kalter HCl wie in verd. heisser HCl und HNO_3 lösl., wird aber durch Zusatz von H_2SO_4 wieder abgeschieden (Rose, P. A. 95. 108). Auch in H_2SO_4 ist $CaSO_4$ lösl., namentlich in konz. Säure. Die Lsg. kann zum Krystallisiren gebracht werden (s. o). 100 Thle. konz. H_2SO_4 lösen 2,5 $CaSO_4$ (Lies-Bodart und Jacquemine, C. r. 46. 1206), 100 H_2SO_4 1,82 lösen 2 Thle. $CaSO_4$, 100 rauchende H_2SO_4 10,17 Thle. (Struwe, Fr. 9. 34). Nach 24stündiger Behandlung bei 20° und Abzug der Löslichkeit in reinem H_2O fanden Ostwald und Banthisch (J. pr. [2] 29. 52) folgende Werthe für die Löslichheit von $CaSO_4$ in Säuren: (n Verdünnungsgrad, Zahl der Kubicentimeter verd. Säure, die ein Milligrammäquivalent enthalten):

n	HCl	HNO_3	$CH_2Cl.COOH$	HCOOH
0,5	7,61	9,27	—	—
1	11,51	13,09	0,41	0,31
2	15,75	20,37	0,17	—
10	22,96	23,36	—	—

Auch in CO_2-haltigem H_2O ist $CaSO_4$ löslicher wie in reinem H_2O. 1 Thl. $CaSO_4$ ist in 218 Thln. H_2O, das mit CO_2 ges. ist, lösl. (Beyer, A. [2] 150. 193). In Alk. ist $CaSO_4$ fast unlösl. und wird aus der Lsg. in H_2O durch Alk.-Zusatz gefällt. 100 Thle. Glycerin lösen 0,957 Thle. Gyps. $CaSO_4$ schmilzt bei Rothglut unzersetzt und erstarrt in den Formen des Anhydrits. Noch leichter schmilzt er mit $CaFl_2$ zusammen. In der Weissglühhitze entweicht die H_2SO_4 (Mitscherlich, J. pr. 83. 485; Bunsen, A. 111. 456) und zwar vollständig (Boussingault, A. ch. [4] 12. 419). Cl führt bei Rothglut $CaSO_4$ in $CaCl_2$ über (Carimontrand, C. r.

864). In gleicher Weise wirkt HCl. Wird durch H reduzirt (Unger, A. 67. 65). S liefert CaS neben SO_2 (Sestini, B. 7. 1285). Diese Reaktion ist der Einwirkung von S auf H_2SO_4 zu vergleichen. Man muss bis zur Dest. des S erhitzen. Kohle (Leplay und Laurent, Stammer), Fe (d'Heureuse, P. A. 75. 271) wirken reduzirend. Lsgn. von Gyps werden durch organische Substanzen leicht reduzirt, namentlich bei der Fäulniss. Das Schwefelcalcium gibt mit gleichzeitig gebildetem Ammoniumkarbonat Schwefelammonium und Calciumkarbonat. In dieser Weise wird Gyps in Dünger, Morast etc., aber auch in Mineralwässern zersetzt. Setzt sich mit Na_2CO_3 bei Rothglut um (Berthier), ebenso in wässeriger Lsg. (Reinsch, N. J. Ph. 33. 204; Vogel und Reischauer, N. Rep. 6; Rose, P. A. 95. 289) und mit Ammoniumborat (Popp, Suppl. 8. 11). Auch Ammoniumkarbonat zersetzt Gyps, wenn die Lsg. aber erh. wird oder verdunstet, so erfolgt Rückzersetzung. Auf der Bildung von $(NH_4)_2SO_4$ aus Gyps und Ammoniumkarbonat beruht zum Theil die vortheilhafte Anwendung des Gypses als Düngmittel; er hindert die Verflüchtigung von NH_3. Bildungswärme aus CaO und SO_3 pro Mol. 84000, aus H_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ 50800 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Die Erhärtung des gebrannten $CaSO_4$ wird durch K_2SO_4-Zusatz beschleunigt (Schott, D. 196. 357).

Anwendung. Zum Gypsguss, in den Baugewerben (Stucco lustro, Estrich, Gypsdielen etc.), in der Wein- und Papierfabrikation (Annalin, Pearl hardening), als Zusatz zur Masse für Thonwaaren, zu Glasuren, Emails, zum Nuanciren von Farbstoffen etc. Als Düngemittel.

Calciumkaliumsulfat $CaSO_4.K_2SO_4+H_2O$ findet sich als Syngenit, wird beim Schütteln konz. Lsg. von K_2SO_4 mit feinem Gypspulver und Filtriren erhalten (Schott, D. 196. 357), beim Lösen von Gyps in konz. Lsg. von KNO_3 (Struve, Z. [2] 5. 324). Monokline Kryst., SG. 2,603 bei 17,5°, wird durch H_2O zersetzt, bis sich in 1 l H_2O 25 g K_2SO_4 gelöst finden.

Calciumnatriumsulfat $CaSO_4.NaSO_4$ findet sich als Glauberit. 50 Glaubersalz, 25 H_2O und 1 gefällter, bei gewöhnlicher T. getrockneter Gyps geben bei 80° feine Nadeln von $CaSO_4.NaSO_4+2H_2O$, die beim Kochen verschwinden, worauf sich rhomboëdrische Kryst. des wasserfreien Salzes bilden (Fritzsche, J. pr. 72. 291).

Calciumammoniumsulfat $CaSO_4.(NH_4)_2SO_4+H_2O$ entsteht beim Verdampfen des Wassers der Borsäurelagunen Toskanas und wenn man 285 g $(NH_4)_2SO_4$ zu 800 ccm löst, die Lsg. mit Gyps sättigt, auf 500 oder 600 ccm verdampft und bei 40 bis 50° filtr. Es wird durch H_2O zersetzt.

Calciumdihydrosulfat $CaH_2(SO_4)_2$ entsteht aus $CaSO_4$ und H_2SO_4. Die Lsg. von $CaSO_4.2H_2O$ in konz. H_2SO_4 wird bei 100° mit H_2O gefällt oder $CaSO_4$ mit H_2SO_4 in der Wärme (80 bis 100°) digerirt (Schultz, P. A. 133. 137). Farblose Prismen. An der Luft zersetzlich (Berzelius, A. 46. 241).

Calciumhexahydrosulfat $CaH_6(SO_4)_3$ entsteht aus der Lsg. von $1CaSO_4$ in $10H_2SO_4$. Man erhält beim Erkalten flache Säulen von $CaH_6(SO_4)_3$, die wenig über 100° unter theilweiser Verflüssigung zersetzbar sind (Schultz l. c.).

Calciumthiosulfat, Calciumhyposulfit CaS_2O_3. Man kocht Kalkwasser mit S und leitet bis zur Entfärbung und Neutralität SO_2 ein Herschell, A. ch. **14**. 355). Man filtr. von dem ausgeschiedenen S ab nd dampft unterhalb 60° ein. Bei Anwendung von 4 Thln. CaO, 0 Thln. S und 40 Thln. H_2O erhielt Laneau (J. chem. méd. **9**. 150) Thle. kryst. Salz. Polli benutzt 5 Thle. CaO, 10 S, 60 H_2O. — odarückstand, welcher Schwefelcalcium enthält, oxydirt sich an der Luft u CaS_2O_3 (Graham, J. pr. **36**. 48). — Man behandelt 15 Thle. $CaSO_3$, Thle. S und 58 Thle. H_2O 24 Stunden lang bei 30 bis 40°. — Aus Sodarückstand beim einstündigen Kochen mit 10 bis 15% S (Kopp, Mulhous. Bull. **28**. 436). — Man mischt heisse konz. Lsgn. von 7 Thln. kryst. $CaCl_2$ (= 3,5 geschmolzenem) und 8 Thln. $Na_2S_2O_3$ (Kessler, P. A. **74**. 282). Sechsseitige trikline Säulen mit 6 H_2O (Zepharovich, A. W. [1] **45**. 499). Das H_2O entweicht bei 40° (Herschell), sowie im Vakuum über H_2SO_4. 1 Thl. CaS_2O_3 löst sich bei 3° in gleicher Menge H_2O (Herschell). Zersetzt sich freiwillig in S und $CaSO_3$, z. B. beim Aufbewahren unter Luftabschluss. Es kann aber auch H_2O abgeschieden werden und es entstehen CaS und $CaSO_4$ neben S (Rammelsberg, P. A. 56. 302).

Calciumdithionat, Calciumhyposulfat CaS_2O_6 entsteht aus der Lsg. des unterschwefligsauren Mangan mit Kalkmilch. Kryst. mit 4 Mol. H_2O in rhomboëdrischen, optisch-aktiven Tafeln (Pape, P. A. **139**. 224; Béchat, Bl. [2] 20. 436), in hexagonalen, mit CaS_2O_3 isomorph, nach Rammelsberg (Hdb. 74) und Topsoë (A. W. **66**. [2] 17). Bei gewöhnlicher T. beständig, verlieren sie bei 78° das gesammte Krystallwasser (Pape, P. A. **125**. 513). SG. 2,180 (Topsoë). In 2,46 Thln. H_2O von 19° lösl., in 0,8 H_2O von 100°, unlösl. in Alk. (Heeren, P. A. **7**. 178).

Calcium und Stickstoff.

Calciumnitrit $Ca(NO_2)_2$ entsteht aus $Ca(NO_3)_2$ beim Glühen (schlechte Ausbeute, Lang, P. A. **118**. 288). Man fällt eine kochende Lsg. von $AgNO_2$ mit Kalkwasser, behandelt das Filtr. mit H_2S und CO_2 und konz. (Fischer, P. A. **74**. 115). Prismen mit 1 Mol. H_2O (Lang, Hampe, A. **125**. 341). In H_2O sehr llösl., wlösl. in Alk.

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ kommt im H_2O, im Humus, an feuchten Wänden, als Produkt der Verwesung vor. Die Auswitterungen heissen „Mauersalpeter". Wird dargestellt aus CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ und HNO_3. Die Reaktion zwischen CaO und HNO_3 kann unter Lichterscheinung erfolgen (Heinrich). Kryst. monoklin mit 4 Mol. H_2O (Millon, C. r. **14**. 905; Marignac, A. Min. [5] 9. 28). S.G. 1,90 bei 15,5° (Ordway), 1,878 bei 18° (Favre und Valson, C. r. **77**. 579), 1,78 (Filhol). Im geschmolzenen Zustande ist SG. 179. Sied. des Salzes 132°, wobei Zersetzung erfolgt (Ordway, Sill. Am. [2] **27**. 14). Verliert das H_2O im Vakuum oder beim Erhitzen. Wasserfrei besitzt es SG. 2,472 (Kremers), 2,504° (Favre und Valson l. c.), 2,24 (Filhol). In H_2O llösl. An der Luft zerfliesslich. 100 Thle. H_2O von 0° lösen nach Poggiale 84,2, nach Mulder (Scheikund. Verhandel.

Rotterd. 1864. 109), 93,1 Thle., bei 100° 351,2 Thle. $Ca(NO_3)_2$ (Legrand). Die Lsg. siedet nach Legrand bei 150°, nach Kremers bei 152°. Je 1 g $Ca(NO_3)_2$ erniedrigt den Gefrierpunkt des H_2O um 0,277° (Rüdorff, P. 114. 63). Das SG. der Lsg. ist bei 17,5° (Franz, J. pr. [2] 5. 274).

Proz.	SG.	Proz.	SG.
1	1,009	35	1,328
5	1,045	40	1,385
10	1,086	45	1,447
20	1,174	50	1.515
25	1,222	55	1,587
30	1,272	60	1,666

Beim Erhitzen bildet es eine phosphoreszirende Masse (Balduin's Phosphor). Liefert O und Untersalpetersäure. Schmilzt bei 4[illegible] (Tilden, Soc. Ch. Ind. 45. 409). Dichte und Brechungsexponenten für die Wasserstofflinien:

t	D	H_α	H_γ
12,3	1,7621	1,46436	1,48341
53,2	1,7252	1,45201	1,46813

Brechende Kraft aus der Abhängigkeit von der T. m = 0,255232 (1=0,0000365 t) (Danien, P. A. [2] B. 5. 579). Bildet eutektische Verbindung mit KNO_3. Dieselbe schmilzt bei einem Gehalte von 25,36 $Ca(NO_3)_2$ und 74,64 KNO_3 bei 251° (Guthrie, Phil. Mag. [5] 17. 462).

Calcium und Phosphor.

Calciumphosphoret, Phosphorcalcium. Entsteht beim Erhitzen von Ca und P unter Steinöl oder Steinkohlentheeröl und Ausziehen des überschüssigen P mit CS_2; schwärzliches Pulver, entwickelt mit H_2O und Säuren Phosphorwasserstoff (Vigier, Bl. 1861. 5). Leitet man über glühenden Kalk Phosphordampf oder wirft man P auf glühenden Kalk, so entsteht Calciumpyrophosphat und Calciumphosphoret nach: $7CaO + 7P = Ca_2P_2O_7 + 5CaP$ (Thénard, A. ch. [3] 14. 23), vielleicht verläuft auch die Reaktion nach: $8CaO + 12P = 5CaP_2 + Ca_3P_2O_8$ (Gmelin). Das Produkt ist schwarz, rothbraun, zuweilen fast zinnoberroth, sehr hart, das P-reichere Präparat verliert beim Erhitzen für sich oder im H-Strom P, luftbeständig, zerfliesst in feuchter Luft, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, gibt mit luftfreiem H_2O Aetzkalk und Phosphorwasserstoff PH_2. Letzterer zerfällt bald in festen Phosphorwasserstoff P_2H und entzündlichen Phosphorwasserstoff PH_3. Der feste Phosphorwasserstoff zersetzt dann H_2O

unter Entwickelung von H und Bildung von Calciumhypophosphit. Starke HCl gibt mit Calciumphosphoret $CaCl_2$ und PH_2, der sich sofort vollständig in P_2H und PH_3 (nicht entzündlich) zersetzt; bei Anwendung verd. HCl ist der entstandene PH_3 entzündlich.

Calciumhypophosphit $Ca(H_2PO_2)_2$. Darstellung. In heisse Kalkmilch wird in kleinen Portionen gelber P eingetragen und unter Ersatz des verdampften H_2O bis zur Lsg. des P gekocht. In das Filtr. wird CO_2 eingeleitet und nach nochmaligem Einleiten filtr. (Rose, P. 9. 364). Man lässt 4 Thle. P, der in kleine Stücke gepresst ist, mit einer Mischung von 8 Thln. $Ca(OH)_2$ und 16 bis 20 Thln. H_2O in der Kälte 4 bis 6 Wochen, in der Wärme 8 bis 14 Tage stehen. Das durch Verdunstung verlorene H_2O wird wieder ersetzt. Dann giesst man die Masse durch Filtrirleinen und verfährt, wie Rose angibt (Engelhardt, Z. 1860. 437). Nach Berlandt (A. P. [2] 122. 237) erw. man in einem mit H gefüllten Kolben 29 Thle. P, $47 Ca(OH)_2$ und $24 H_2O$ auf 40°, bis kein PH_3 mehr entweicht. Das entweichende Gas wird in H_2O geleitet. Die Lsg. wird dann wie oben angegeben behandelt. Die konz. Lsg. des erhaltenen Salzes wird mit Na_2SO_4 versetzt, filtr. und das Filtr. bei 100° eingedampft, der Rückstand wird mit 90%igem Alk. zersetzt und das Filtr. mit alkoholischer Calciumacetatlsg. gefällt. Man erhält so ein Präparat, das von phosphorigsaurem Calcium frei ist. Die Entfernung desselben ist der Zweck der Behandlung. — Man kocht Phosphorcalcium mit H_2O (Bachmann, Ztschr. Phys. Math. 3. 24). Nach Martenson (Russ. Ztschr. Pharm. 2. 574) werden 5 Thle. CaO in kleinen Körnern mit 1 Thl. P in grösseren Stücken in einen sauerstofffreien Kolben gebracht und ein Tag lang verschlossen unter Schütteln erh. Das Präparat wird in H_2O eingetragen.

Kryst. ohne H_2O in monoklinen sechsseitigen Säulen (Rammelsberg, A. B. 1872. 427). Ist gleich lösl. in kaltem wie warmem H_2O (in der sechsfachen Menge), unlösl. in Alk. Bis 300° unzersetzt (Wurtz, Ann. Pharm. 43. 322). Beim Glühen tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von H_2O und PH_3 (Rammelsberg). Es entstehen pyro- und metaphosphorsaures Calcium $7 Ca(PH_2O_2)_2 = Ca(PO_3)_2 + 3 Ca_2P_2O_7 + 6 PH_3 + 4 H_2 + H_2O$.

Verwendung. Als Arzneimittel.

Normales Calciumphosphit, Dicalciumphosphit $CaHPO_3$ entsteht aus $(NH_4)_2HPO_3$ und $CaCl_2$. Die Ausscheidung des Salzes aus der Lsg. erfolgt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit (Rose, P. A. 9. 26).

Besitzt kryst. die Zusammensetzung $2 CaHPO_3 + 3 H_2O$ (Rammelsberg, B. 1868. 186). 1 Mol. des H_2O entweicht schon bei 100°, der Rest dagegen erst bei 200 bis 300° (Rammelsberg l. c.). Mit H_2O gekocht tritt Zersetzung ein. Beim Glühen wird H frei, es bleibt $Ca_2P_2O_7$ zurück. Diese Beobachtung ist nur dann in Einklang mit der Formel zu bringen, wenn auch H_2O auftritt, was auch Rose, allerdings nur in geringer Menge, gefunden hat.

Saures Calciumphosphit, Monocalciumphosphit $CaH_2(HPO_3)_2$ entsteht aus der Lsg. von $CaCO_3$ in phosphoriger Säure beim Verdunsten

im Vakuum (Wurtz, A. ch. [3] 7. 212); aus $2CaHPO_3.3H_2O$ beim Kochen mit H_2O (Dulong); kryst. in Nadeln mit 1 Mol. H_2O, ist in H_2O llösl. Krystallwasser entweicht bei 150°. Durch Alk. in das normale Salz überführbar.

Calciumhypophosphat $CaPO_3$ entsteht aus $CaCl_2$ und $NaPO_3$. Amorph, enthält 1 Mol. H_2O, das erst bei 200° entweicht. Unlösl. in H_2O, selbst in 200000 Thln. H_2O. Lösl. in Essigsäure (Salzer, A. **194**. 36).

Monocalciumhypophosphat $CaH_2P_2O_6$ entsteht: 1. Aus $CaPO_3$ und H_2PO_3. Die in äquimolekularen Mengen zusammengebrachten Substanzen werden im Vakuum verdunstet; 2. aus $BaH_2P_2O_6$ und $CaSO_4$ (Salzer, A. **232**. 114). Monokline Kryst. (Haushofer, Z. Kryst. **9**. 524). Enthalten 6 Mol. H_2O. Lösl. in 60 Thln. H_2O. Zersetzt sich bei 150° und verliert erst bei dieser T. H_2O.

Calciumorthophosphate. Monocalciumphosphat, Zweifachsaures Calciumphosphat, Eindrittelgesättigtes Calciumphosphat, Saurer phosphorsaurer Kalk $CaH_4(PO_4)_2$ entsteht durch Eindampfen von Tri- oder Dicalciumphosphat mit Säuren (HCl, HNO_3, H_3PO_4) (Birnbaum, Berzelius). Zur Entfernung von H_3PO_4 muss mit absolutem Alk. und Ae. gewaschen werden (Stoklasa, Landw. Versuchsstat. **38**. 197). Die Lsgn. werden über konz. H_2SO_4 zum Krystallisiren gebracht.

Eigenschaften. Rhombisch mit 1 Mol. H_2O krystallisirend (Haushofer, Kryst. 7. 265). In H_2O llösl., sehr hygroskopisch (Birnbaum und Pacnard), bestritten von Erlenmeyer (Verh. der math.-phys. Kl. der bayr. A. **1872**. 209), bestätigt von Birnbaum (B. **1873**. 898), widerlegt von Stoklasa. Nur in Gegenwart von freier H_3PO_4 hygroskopisch. An ges. feuchter Luft werden in 16 Tagen 97,7, in 28 Tagen 226 Thle. H_2O absorbirt (Birnbaum, Z. [2] 7. 131). In 100 Thln. H_2O unzersetzt lösl., mit geringeren Mengen H_2O (10 bis 40 Thln.) tritt Bildung von $CaHPO_4$ ein (Erlenmeyer, N. Jahrb. Pharm. 7. 225; B. 9. 1839). Die Zersetzung verläuft verschieden je nach der Menge des H_2O. 1 Thl. in 200 H_2O lösl. (Stoklasa). Unzersetzt lösl. in verd. Säuren und Gypswasser (Birnbaum). Mit H_2O auf 280° erh. entsteht $Ca_3(PO_4)_2$ (Reynoso, C. r. **34**. 795). Das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben. Bei 200° erfolgt die Reaktion: $2CaH_4(PO_4)_2 = Ca_2P_2O_7 + 2HPO_3 + 3H_2O$. Mit Kohle entsteht P neben $Ca_3(PO_4)_2$. Alk. und Salzlsgn. zersetzen es in $CaHPO_4$. SG. 2,020 bei 4° (Schröder).

Dicalciumphosphat, Zweidrittelgesättigtes, einfachsaures, sekundäres Calciumphosphat $CaHPO_4$ kommt im Holze der Tectonia grandis und in einer Ausscheidung des Störs, dem sogen. Belugensteine (Wöhler, A. **51**. 437), auch als Brushit vor.

Darstellung. 1. Aus $CaCl_2$ und Na_2HPO_4. Je nach den angewandten Versuchsbedingungen bilden sich krystallinische oder schleimige Niederschläge, deren H_2O-Gehalt gleichfalls wechselt. Nach Baer (P. **75**. 152) wird beim Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. zu Na_2HPO_4 in einer Menge, dass die saure Reaktion erhalten bleibt, $CaHPO_4$ gefällt. Bei Ueberschuss von Na_2HPO_4 oder bei Zusatz von $CaCl_2$-Lsg. zu mit Essigsäure angesäuertem Na_2HPO_4 entsteht $CaHPO_4 + 2H_2O$. Die

gleiche Verbindung entsteht nach Bödeker's Methode (A. 69. 206). Der aus $CaCl_2$ mit überschüssigem Na_2HPO_4 erhaltene Niederschlag wird mit der gleichen Menge in salpetersaurer oder salzsaurer Lsg. versetzt. Ueberschuss von HNO_3 oder HCl ist zu vermeiden. Besser ausgebildete Kryst. erhält man durch Diffusion von $CaCl_2$-Lsg. in Na_2HPO_4 (Drevermann, A. **87.** 120; Vohl, A. **88.** 114). — Aus $Ca_3(PO_4)_2$ und Säuren. Percy (Phil. Mag. [3] **26.** 194) und Reichardt (A. P. [3] **2.** 236) wenden CO_2 an, Gerland SO_2, Vorbringer (Fr. **9.** 457) H_3PO_4. — Aus $CaH_4(PO_4)_2$ und H_2O oder Alk. — Aus $CaCO_3$ und H_3PO_4 (Debray, A. ch. [3] **61.** 424).

Eigenschaften. Wasserfrei nach der letzten Methode in kleinen Kryst. erhalten. Mit H_2O in mikroskopischen Prismen (Bödeker). Das H_2O entweicht bei 100° sehr langsam (Erlenmeyer), noch nicht vollständig bei 150° (Bödeker). Ausserdem wurde folgender H_2O-Gehalt beobachtet: 0,5 H_2O (Gerland), 0,67 H_2O (Raewsky Skey, Ch. N. **22.** 61), 5,4 (Dusart und Pelouze, C. r. **66.** 1327), 0,16 (Vorbringer, Fr. **9.** 497). In H_2O schwer lösl. Nach Birnbaum sind 0,135 bis 0,152 Thle. $CaHPO_4.2H_2O$ in 1 l H_2O lösl., nach Dusart und Pelouze 0,28. Leichter lösl. in $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, $NaNO_3$, NH_4Cl, essigsaurem Natrium (Birnbaum). In 1 l H_2O mit 2,2 g $(HN_4)_2SO_4$ sind 79,2 mg, in 1 l H_2O mit 2 g NaCl 66,3 mg, in 1 l H_2O mit 3 g $NaNO_3$ 78,9 mg $CaPHO_4$ lösl. (Liebig, A. **106.** 185). Wird beim Kochen mit der zehnfachen Menge H_2O in Monocalciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ zerlegt. Die Umsetzung ist nicht vollständig, da die Reaktion umkehrbar ist. In der Kälte kann jedoch die Zerlegung vollständig werden (Delattre, Bl. [2] **35.** 358). Besonders lösl. ist $CaHPO_4$ in citronensaurem Ammonium. Der Grund hierfür ist noch nicht völlig aufgeklärt. Nach Herzfeld und Feuerlein (Fr. **1881.** 191) Doppelsalzbildung, nach Grupe und Tollens (P. **1881.** 1042) Zersetzung. Lösl. in HCl und HNO_3 (Berzelius). In verd. Essigsäure löslicher wie in konz. (Birnbaum). In SO_2 lösl. (Gerland, J. pr. [2] **4.** 123). Beim Glühen entsteht Pyrophosphat. Geht mit H_2O bei 100° in sekundäres Salz über. Der Prozess ist umkehrbar (Joly und Sorel, C. r. **118.** 738).

Anwendung. Die sauren Calciumphosphate (Superphosphate) werden als Dünger benutzt.

Tricalciumphosphat, Neutrales, normales Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ kommt als Ornithit $Ca_3(PO_4)_2.2H_2O$ im Sombreroguano (Julien), im Schmelz der Zähne vor, macht über die Hälfte der Knochen aus (Berzelius, Heintz, v. Bibra), bildet 83 bis 85% der Knochenasche, findet sich mit $CaFl_2$ verbunden als Apatit, auch als Phosphorit, Osteolith.

Bildung und Darstellung. Aus $CaCl_2$ und Na_3PO_4 (Warrington). — Aus $CaCl_2$, Na_2HPO_4 und NH_3. Man kann entweder die $CaCl_2$-Lsg. durch die Mischung von Na_2HPO_4 mit 1 Mol. NH_3 fällen (Warrington) oder die Lsg. von Na_2HPO_4 in die mit NH_3 versetzte Lsg. von $CaCl_2$ bringen (Berzelius). — Aus $CaCl_2$, H_3PO_4 und NH_3. Die Reaktion beruht auf dem gleichen Prinzip wie die ersten Methoden, Fällen von $CaCl_2$ mit Alkaliphosphat R_3PO_4. Gewinnung aus den P-Schlacken bei der Entphosphorung des Roheisens in der Bessemer-

birne (Thomas, Ch. C. 1881. 671). Die Schlacken werden in H_2O gebracht, granulirt und nach Entfernung des Fe durch Magnete in Pulverform mit gewöhnlicher HCl behandelt. Die Lsg. wird mit CaO versetzt und der rohe Niederschlag nach dem Trocknen und Vermischen mit Na_2SO_4 (auf $3Na_2$ 0,1 P) und gepulverter Kohle unter Luftzutritt geglüht. Die aus dem Ofen kommende Masse wird durch Auslaugen und Versetzen mit Kalk auf $Ca_3(PO_4)_2$ verarbeitet.

Eigenschaften. Der gelatinöse Niederschlag bildet nach dem Trocknen eine weisse amorphe Masse. Der Niederschlag enthält H_2O und zwar in wechselnden Mengen. Warrington (Soc. Ch. Ind. [2] 11. 983) fand 2 Mol. H_2O, Wittstein (Pharm. Viertelj. 15. 189) $5H_2O$, Ludwig (A. P. [2] 69. 286) $5^1/_2H_2O$. Das H_2O entweicht im Laufe der Zeit. Ludwig fand nach 3 Jahren 3,5 H_2O, beim Erhitzen auf 100° 1 Mol. Durch H_2O wird $Ca_3(PO_4)_2$ schon in der Kälte zersetzt. Die Löslichkeit des $Ca_3(PO_4)_2$ kann daher nicht genau angegeben werden, wahrscheinlich auch wegen des schwankenden H_2O-Gehaltes. 1 g des frisch gefällten Salzes ist in 12500 Thln. H_2O, 1 g des geglühten in 30000 Thln. H_2O lösl. (Völcker). Die Löslichkeit schwankt von 9900 bis zu 28000 Thln. H_2O (Warrington). In Salzlsgn. ist $Ca_3(PO_4)_2$ viel löslicher als in H_2O. 1 l 0,2%ige NaCl-Lsg. vermag 45,7 mg $Ca_3(PO_4)_2$ zu lösen, 0,3%ige $NaNO_3$ 33 mg $Ca_3(PO_4)_2$ (Liebig, A. 106. 185), 1 l mit 0,08 Na_3Cl vermag 317,5 mg $Ca_3(PO_4)_2$ zu lösen (Lassaigne, J. Chem. méd. [3] 3. 11). 1 l 1%ige NH_4Cl-Lsg. löst zwischen 7 und 12,3° 50,5 bis 52,2 mg, 1 l 10%ige Lsg. 231 mg bei 17,3° (Warrington). 1 l 0,23%ige Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ löst 76,7 mg (Liebig l. c.). Ebenso ist H_2O-freies Ca_3PO_4 in den Lsgn. der genannten Salze lösl. Die Löslichkeit in den NH_4-Salzen der Säuren auf 100 Thle. der letzteren berechnet ist nach Terreil (Bl. [2] 35. 548):

HCl	HNO_3	H_2SO_4	Essigsäure	Weinsäure	Citronensäure	Aepfelsäure
0,655	0,306	0,150	0,255	4,56	7,105	1,125

100 Thle. HCl vom 1,153 SG. (31%ig) lösen (Bischof, Schw. 67. 30) bei 17° und einer Verdünnung mit

0 Thln. H_2O	25,3 Thle.	10 Thln. H_2O	68,0 Thle. $Ca_3P_2O_8$
1 „	45,0 „	13 „	71,9 „
4 „	62,3 „	16 „	69,5 „
7 „	64,7 „	19 „	69,7 „

Zersetzlich durch H_2O und Säuren. HCl reagirt nach der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaCl_2$. Verd. H_2SO_4 liefert zunächst $CaH_4(PO_4)_2$, auch wenn weniger Säure als der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 4CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$ entspricht, angewandt wurde. Dagegen reagirt das gebildete Salz langsam beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen nach der Gleichung $CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = CaHPO_4$ (Armsby, J. pr. [2] 13. 333). Kolb (C. r. 78. 825) findet dagegen, dass sich bei Anwendung der der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$ entsprechenden Mengen zunächst H_3PO_4 in freiem Zustande abspaltet. Diese reagirt dann weiter auf $Ca_3(PO_4)_2$. Bei Anwendung genügend grosser H_2SO_4-Mengen

gelingt es, wie bereits Döbereiner und Berzelius fanden, allen Kalk an H_2SO_4 zu binden: $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$. Mit H_2O findet dann wieder eine Umsetzung statt. Aus der mit SO_2-Lsg. gewonnenen Lsg. vom SG. 1,3 erhält man neben $CaH_4(PO_4)_2$ Doppelverbindungen. Beim Kochen entsteht die luftbeständige Verbindung $Ca_3(PO_4)_2SO_2 + 2H_2O$ oder $CaH_2(PO_4)_2CaSO_3 + H_2O$ (Gerland, J. pr. [2] 4. 97). Rotondi (B. 1882. 1441) erhält dagegen ein Gemisch von $CaHPO_4$ und $CaSO_3$. Mit CO_2 (0,08 Vol.-%) geht 0,61 g $Ca_3(PO_4)_2$ in Lsg., wobei $CaH_4(PO_4)_2$ und $CaCO_3$ entstehen (Liebig, A. 108. 196; Warrington). Beim Glühen mit CO entsteht P (Schlösing, C. r. 59. 384). Mit SO_2 und C entsteht P, CO und $CaSO_3$ (Berthier, A. ch. 33. 179). K, Na, Mg liefern Phosphür (Vauquelin und Thénard, J. chim. méd. 1. 17). Cl und Kohle reagiren unterhalb Rothglut nicht auf $Ca_3(PO_4)_2$, Cl, CO und C dagegen bereits bei niederer T. Es entstehen $POCl_3$, $CaCl_2$, CO_2, wobei nur CO reduzirend wirkt, die Anwesenheit von C aber auch nothwendig ist. Die Reaktion erfolgt in zwei Phasen: $Ca_3(PO_4)_2 + 2CO + 2Cl_2 = Ca(PO_3)_2 + 2CO_2 + 2CaCl_2$; $Ca(PO_3)_2 + 4CO + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 4CO_2 + CaCl_2$. Die Reaktion beginnt schon bei 180° und vollzieht sich gegen 330 bis 340° rasch und vollständig (Riban, C. r. 95. 1160).

Basisches Calciumphosphat, Calciumtetraphosphat $3CaO.2P_2O_5$ entsteht aus $CaCl_2$ und dem Natronsalz entweder in Lsgn. oder durch Schmelzen. In H_2O schwer lösl., in Säuren unlösl. Unschmelzbar (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 331).

Normales Calciumpyrophosphat, Dicalciumpyrophosphat $Ca_2P_2O_7$ entsteht: 1. Aus $Ca(OH)_2$ und $H_4P_2O_7$. Man setzt zu Kalkwasser eine Lsg. von Pyrophosphorsäure; 2. aus $CaCl_2$ und $Na_4P_2O_7$ (Baer, P. A. 75. 155) oder aus $CaCl_2$ und $(NH_4)_4P_2O_7$. Man vermischt $CaCl_2$ mit Pyrophosphorsäure und setzt NH_3 hinzu. Erst wenn dies geschehen, erfolgt die Ausscheidung des Salzes (Rose, P. A. 76. 16). Unlösl. in H_2O, unzersetzt lösl. in Säuren und daraus krystallinisch zu erhalten. Kryst. mit H_2O (Baer), von denen 1,5 Mol. beim Glühen entweichen (Schwarzenberg, A. 65. 145), während bei 100° 3,5 Mol. abgegeben werden (Baer). Wird von H_2O bei 280° in H_3PO_4 und Ca_3PO_4 zersetzt (Reynoso, C. r. 34. 795). Von Na_2CO_3 selbst beim Kochen nur schwer zersetzt.

Monocalciumpyrophosphat, Saures Calciumpyrophosphat $CaH_2P_2O_7$ entsteht aus $Ca_2P_2O_7$ und der berechneten Menge Oxalsäure. In H_2O lösl., kryst. mit 2 Mol. H_2O in rhombischen Tafeln (B. 7. 478).

Normales Calciummetaphosphat, Calciummonometaphosphat $Ca(PO_3)_2$ entsteht aus $CaCO_3$ und H_3PO_4. Die Lsg. von $CaCO_3$ in überschüssiger H_3PO_4 wird zur Trockne gebracht und auf 316° erh. (Maddrell, A. 61. 61). Weisses, H_2O-freies Pulver. In H_2O, ebenso in Säuren unlösl. Wird durch H_2SO_4 zersetzt.

Dicalciummetaphosphat $Ca_2(P_2O_6)_2.2H_2O$ entsteht aus $CaCl_2$ und $KP_2O_6.H_2O$; enthält sehr fest gebunden 2 Mol. H_2O. In H_2O unlösl. Wird durch HCl und HNO_3 nicht zersetzt, aber durch H_2SO_4 in der Hitze (Fleitmann, P. 78. 255).

Calciumhexametaphosphat entsteht (H. Lüdert, Z. a 5. 15) durch Fällen von Ca-Salzen mit Natriumhexametapho harziger Niederschlag. Durch heisses Wasser leicht in Pyro überführbar.

Calcium und Arsen.

Calciumarsenit $Ca_3(AsO_3)_2$ ist nicht mit Sicherheit beka aus Chlorcalciumlsgn. und Arseniten entstehenden Niederschläge keine konstante Zusammensetzung zu haben.

Calciumarseniat $Ca_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$ entsteht aus Arsens Kalkwasser, aus $CaCl_2$ und ammoniakalischer Kaliumarseniatl schoubey, J. pr. 49. 189). Zweifelhaft ist, ob auch aus (einfachsaurem Kaliumarseniat das neutrale Salz entsteht (M lich). Je nach den Bedingungen der Fällung enthält das Sa 3 Mol. H_2O. In H_2O schwerlösl.

Saures Calciumarseniat $CaHAsO_4$ findet sich als Pharm und Haidingerit. In H_2O llösl. Kryst. werden aus dem Salze durch Lösen in Arsensäure erhalten. Durch langsame der Lsgn. von $Ca(NO_3)_2$ und Dinatriumarseniat entstehen K mit Pharmakolith identisch sind (Dufet, C. r. **106**. 218). aus $CaCl_2$ und Dinatriumphosphat mit $3H_2O$ (Kotschoube 40. 247; Debray), mit $2H_2O$ (Salkowsky, J. pr. **104**. 155)

Calciumpyroarseniat $Ca_2As_2O_7$ entsteht aus Kalk und Kal arseniat beim Zusammenschmelzen in orthorhombischen Pris durch H_2O wenig zersetzt werden (Lefevre, C. r. **108**. 105

$\mathbf{CaKAsO_4}$ entsteht beim Schmelzen von Kaliumpyro- un arseniat mit Kalk. Die anologe Natriumverbindung entsteht Natriumarseniaten unter Kochsalzzusatz.

$\mathbf{Ca_3(AsO_4)_2.2Na_3AsO_4}$ entsteht aus Natriummetaarseniat rhombischen Blättern (Lefvre l. c.). Ausserdem sind bekan

$\mathbf{CaNH_4AsO_4 + 6H_2O}$,

$\mathbf{CaNH_4AsO_4 + 0{,}5H_2O}$, nur in Lsgn. erhalten.

Calciumsulfarsenite. Lässt man eine mit As_2S_3 ges. $Ca(SH)_2$ über H_2SO_4 eintrocknen, so entsteht $\mathbf{CaS.As_2S_3}$ + braune Masse. Im Vakuum bilden sich seideglänzende, gelbli men. Bei der Behandlung mit H_2O bleibt ein amorpher, Rückstand $\mathbf{CaS.4As_2S_3 + 10H_2O}$, mit kochendem H_2O $\mathbf{CaS.9As_2S_3 + 10H_2O}$. Eine Lsg., in welcher 3 Aeq. Sulfo jedes Aeq. Sulfid vorhanden war, lieferte beim Verdunsten in vierseitige, weisse, perlmutterglänzende Prismen $\mathbf{7CaS.As_2S_3}$ - luftbeständig, in H_2O sehr schwer lösl. (Nilson, J. pr. [2] Berzelius erhielt aus einer Lsg. durch Fällen mit Alk. 3(+ $\mathbf{14H_2O}$ (Kongl. Wenskaps Akademiens Handlinger **1825**. 2

Calcium und Antimon.

Calciumantimoniat $Ca(SbO_3)_2$ entsteht aus antimonsaurem Kalium und Chlorcalciumlsg. wasserfrei; aus antimonsaurem Natrium und Chlorcalcium in der Siedehitze mit $5H_2O$ (Heffter, P. A. 86. 418; 98. 293).

Calcium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffcalcium, Acetylencalcium CaC_2 entsteht durch 15 bis 20 Minuten langes Erhitzen eines Gemenges von 120 g CaO (aus Marmor) mit 70 g Zuckerkohle in dem von Moissan angegebenen elektrischen Ofen bei einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt. (Moissan, C. r. 118. 50). Die Reaktion verläuft nach: $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Auch aus $CaCO_3$ in gleicher Weise: $CaCO_3 + 4C = CaC_2 + 3CO$. Goldglänzende, undurchsichtige Kryst. Unlösl., H ist wirkungslos, Cl reagirt bei 245°, Br bei 350°, J bei 305°, O bei Rothglut (Oxydation zu $CaCO_3$), S dampfförmig bei 500° (Bildung von CaS und CS_2): P-Dampf verwandelt es in Calciumphosphid, As in As-Verbindung. Fl liefert bei hoher T. eine Verbindung von C, Ca und Fl. Sb bildet eine krystallin. Legirung. H_2O liefert reines Acetylen, Wasserdampf bei Dunkelrothglut C, $CaCO_3$, H und Acetylen. Rauchende H_2SO_4 reagirt wenig, verd. H_2SO_4 lebhafter. Verd. HCl, HNO_3 und HJ wirken wie H_2O. trockener HCl bei Rothglut liefert viel H, Alkohol gibt bei 180° Acetylen und Calciumäthylat (Moissan l. c.).

Calciumkarbonat $CaCO_3$; MG. 99,66; 100 Thle. enthalten 40,04 Ca, 12,01 C, 47,95 O. Vorkommen. Als Kreide und Kalkstein in kompakten, amorphen Massen, als Marmor krystallinisch, kryst. als Kalkspath und Aragonit. Findet sich in den Pflanzenzellen, sowie im Skelett der Thiere, in den Schalen der Mollusken, im Panzer der Krustenthiere, in Korallen (Leydolt und Rose, A. B. 1888). Gelöst im Quell- und im Meerwasser (Ph. C. 1849. 826).

Darstellung und Bildungsweisen. Sowohl im trockenen wie im feuchten Zustande wird CO_2 von $Ca(OH)_2$ absorbirt (vergl. über die Schnelligkeit Wolters, D. 196. 343), während CaO nur bei höherer T. trockenes CO_2 aufnimmt, ohne jedoch das normale Salz zu bilden (Raoult, C. r. 92. 189; Rose, P. 86. 279; Kolb, Bl. [2] 6. 11). Aus Ca-Salzen wird $CaCO_3$ durch kohlensaure Alkalien, am besten aus heissen Lsgn. durch Ammoniumkarbonat gefällt (Smith, A. 159. 84). Ueber Besonderheiten der Struktur der Fällung, die je nach den Bedingungen amorph oder krystallinisch sein kann, liegen Beobachtungen von Rose (P. A. 42. 354; 43. 43) und Pettenkofer (J. pr. 82. 32; Spl. 2. 23) vor.

Eigenschaften. Kryst. in hexagonalen Rhomboëdern, die meist hemiëdrisch sind, als Kalkspath, isomorph mit $NaNO_3$. Der farblose und durchsichtige Kalkspath besitzt die Eigenthümlichkeit, das Licht doppelt zu brechen, und heisst Isländischer Doppelspath.

Eine andere Modifikation ist der Aragonit, der rhombische Säulen bildet und mit $SrCO_3$ isomer ist. Die beiden Formen können in einander übergeführt oder künstlich aus amorphem $CaCO_3$ erhalten werden. Die Aragonitform entsteht durch Einleiten von CO_2 in $Ca(OH)_2$ in der Wärme. In der Kälte erhält man dagegen die Form des Kalkspaths (Rose). Ebenso entsteht aus verd. siedenden Lsgn. von $Ca(HCO_3)_2$ die Aragonitform, in kalten oder stark konz. siedenden Lsgn. die Form des Kalkspaths (Rose). Die gleichen Verhältnisse zeigen sich überhaupt bei allen Darstellungsweisen des $CaCO_3$. Die Abscheidung des $CaCO_3$ in rhombischen Säulen kann auch durch Gegenwart verschiedener Salze in den Lsgn. $PbCO_3$, $CaSO_4$, $SrCO_3$ bewirkt werden (Credner, J. pr. [2] **12.** 292). Durch Erhitzen von trockenem Aragonit entsteht Kalkspath. SG. des Kalkspaths 2,70 bis 2,72, des künstlichen 2,716, des Aragonits 2,93 bis 2,95, des künstlichen 2,949, des amorphen $CaCO_3$ 2,716 (Rose, P. A. **42.** 353). In H_2O ist $CaCO_3$ fast unlösl. 1 Thl. $CaCO_3$ ist in 16600 Thln. kaltem, 8860 Thln. H_2O von 100° lösl. (Fresenius), in 50000 Thln. (Bineau). In 1 l H_2O von 16° sind 13 mg $CaCO_3$ lösl. (Schlösing, C. r. **74.** 1552). 1 Thl. $CaCO_3$ löst sich bei 8,7° in 99500 Thln., bei 23,8° in 80040 Thln. Wasser (Hollemann, Z. phys. Ch. **12.** 125). Leichter lösl. ist $CaCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O. 1 Thl. $CaCO_3$ löst sich bei 0° in 1428 Thln. H_2O, das CO_2 enthält, bei 10° in 1136 Thln. (Lassaigne, J. pr. **44.** 248). Caro (A. P. [3] **4.** 145) findet, dass 1 l H_2O bei erhöhtem Druck 3 g $CaCO_3$ löst. Schlösing (C. r. **74.** 1552) fand folgende Löslichkeit des $CaCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O:

Druck der CO_2 in mm	Gelöste CO_2 u. CaO im l in mg bei 16°	$CaCO_3$ in mg	Druck der CO_2 in mm	Gelöste CO_2 u. CaO im l in mg bei 16°	$CaCO_3$ in mg
0.000504	60.96	74,6	0.1422	—	533
0,000808	72,11	85	0,2538	1072	663,4
0.00333	123,00	137,2	0,4167	1500	787,5
0,01387	218,4	223,1	0,5533	1846	885,5
0.0282	310,4	296,5	0,7297	2270	972
0.05008	408,5	360	0,9841	2864	1086

NH_4-Salze, nicht aber K- oder Na-Salze befördern die Löslichkeit des $CaCO_3$ in H_2O (Drechsel, J. pr. [2] **16.** 169). 1 g $CaCO_3$ ist bei 10° in 3,98 g NH_4Cl, 8,38 g $(NH_4)_2SO_4$, 14,438 g NH_4NO_3 lösl. (Bertrand, Mon. [3] **10.** 477). Beim Erhitzen von $CaCO_3$ entwickelt sich CO_2, und zwar von 850° an (Debray, C. r. **64.** 603). Wird die CO_2 zurückgehalten, so erreicht die Zersetzung eine Grenze, welche von der T. und dem Druck der CO_2 abhängig ist (bei 860° unter 85 mm Druck, bei 1040° unter 520 mm Druck). Bei langsamem Abkühlen nimmt das CaO alle CO_2 wieder auf, bei schneller Abkühlung nicht, weil die Verbindungs-T. bei Rothglut liegt. Im geschlossenen Gefäss schmilzt $CaCO_3$ bei hoher T. und erstarrt marmorartig, körnig krystallin. (J. Hall, Edinb. Transact. V.; Rose und Siemens, P. A. **118.** 565).

$CaCO_3 + 5H_2O$ erhält man beim Stehenlassen einer Lsg. von

1 Thl. $Ca(OH)_2$, 3 Thln. Zucker und 6 Thln. H_2O. Kryst. vom SG. 1,783 (Pelouze), 1,75 (Salm Horstmar, A. 60. 179).

Bildungswärme aus Ca, O_2, CO pro Molekül 240600, aus CaO und CO_2 pro Molekül 42490 cal. (Thomsen, B. 1879. 2031).

Calciumcyanid, Cyancalcium $Ca(CN)_2$ entsteht beim Glühen von Calciumeisencyanür unter Abschluss der Luft und Auslaugen der Schmelze mit H_2O; aus Kalkhydrat und HCN. Würfelförmige Kryst., deren Lsg. beim Abdampfen sich zersetzt. Wird auch durch CO_2 leicht zersetzt.

Calcium und Silicium.

Siliciumcalcium. Darstellung. 20 g kryst. Si werden fein zerrieben mit 200 g geschmolzenem, noch warmem $CaCl_2$ vermengt in einen trockenen, warmen Cylinder eingetragen. Man fügt 23 g Na hinzu und trägt die Masse in einen glühenden hessischen Tiegel ein, dessen Boden mit NaCl bedeckt ist, worüber sich 23 g Na befinden. Ueber das Gemisch breitet man nochmals NaCl. Man erh. schliesslich bis zum S. des Roheisens. Das Siliciumcalcium ist als Regulus zusammengeschmolzen (Wöhler, A. **125**. 255; **127**. 257).

Zusammensetzung annähernd $CaSi_2$. Bleigraue, krystallin. Masse, bisweilen hexagonale Kryst. Entwickelt mit H_2O H. HNO_3 ist ohne Wirkung, HCl, H_2SO_4, Essigsäure entwickeln H. Bei der Einwirkung von konz. HCl entsteht orangegelbes Silicon $Si_8H_4O_6$, verd. HCl liefert einen schwefelgelben Körper $Si_8H_8O_{10}$. SO_2 ist allein ohne Wirkung, in Gegenwart von HCl entstehen kupferfarbene, leicht zersetzliche Blätter. SeO_2 liefert eine zinnoberrothe Substanz, TeO_2 einen grauschwarzen Körper (Wöhler, A. **127**. 257).

Calciumsilikate (besonders Doppelsilikate) finden sich in zahlreichen Mineralien, auch ist Calciumsilikat ein Hauptbestandtheil des Glases. Wollastonit (Tafelspath) $CaSiO_3$ bildet monokline Kryst. vom SG. 2,78 bis 2,91. Er entsteht häufig in Hochöfen, auch beim Schmelzen von SiO_2 mit Kalk und Ueberschuss von $CaCl_2$ (Lechartier; C. r. 1868. **67**. 41), von SiO_2 mit $CaCO_3$ (C. r. 1882. **94**. 227). Gorgeu (C. r. 1884. **99**. 256) erhielt bei Zusammenschmelzen von gefällter Kieselsäure mit $CaCl_2$ in Gegenwart von Wasserdampf und etwas NaCl Wollastonit, ohne NaCl Calciumorthosilikat $CaSiO_4$. Der künstliche Wollastonit scheint mit dem natürlichen in den physikalischen Eigenschaften nicht völlig übereinzustimmen. Als Neubildung findet sich Plombierit $CaSiO_3 + H_2O$ in traubigen Ueberzügen. Okenit ist $H_2CaSi_2O_6 + H_2O$. Wasserglaslösung wird durch $CaCO_3$ nach Kuhlmann unter Bildung von wasserhaltigem Calciumsilikat zersetzt, nach Kobell nur beim Kochen und nach Bischof gar nicht. Becquerel erhielt Kryst. von Calciumsilikat bei Diffusion von Calciumacetat und Kaliumsilikat durch eine Membran (C. r. **79**. 82).

Calciumorthosilikat $CaSiO_4$ ist nach Le Chatelier ein Bestandtheil des Portlandcements.

Calciummetasilikat $CaSiO_3$ wird aus verd. Lsg. von $CaCl_2$ mit

überschüssigem Natriumsilikat gefällt (Ammon. Silikate der Alkalien und Erden. Köln 1862).

Heldt (J. pr. 94. 143) erhielt aus Lsg. von $CaCl_2$ durch Wasserglas allmählich krystallin. werdendes $CaSi_2O_5$ und durch Verreiben von Aetzkalk mit konz. Wasserglaslsg. $Ca_5Si_3O_{12}$. Nach Landrin (C. r. 96. 841) bildet Kieselsäure mit Kalkwasser $Ca_4Si_3O_{10}$.

Calciumchlorosilikat. Calciumsilicochlorid $CaCl_2.SiO_2.2CaO$ erhielt Le Chatelier (C. r. 99. 276) aus Kalk und Kieselsäure bei Gegenwart von geschmolzenem $CaCl_2$ in mikroskopischen rektangulären Tafeln. Lösungswärme in verd. HCl (1 Aeq. in 1 l) 36 Cal.

Calciumfluosilikat. Calciumsilicofluorid entsteht beim Glühen von Kalk in Siliciumfluorid als glasartige oder krystallinische Masse (Deville. C. r. 52. 782). Eine Lsg. von Kalk in Kieselfluorwasserstoffsäure gibt bei Verdampfen $CaFl_2.SiFl_4$ in tetragonalen Prismen, die sich ohne Zersetzung in HCl lösen, durch H_2O unter Abscheidung von $CaFl_2$ zersetzt werden.

Calciumsilicophosphate fanden Carnot und Richard (C. r. 97. 316; D. 250. 330) als durchsichtige, blaue Kryst. in Schlacken von der Entphosphorung des Eisens. Die Zusammensetzung $8P_2O_5.8SiO_2.Al_2O_3.FeO.36CaO$ entspricht der Formel $P_2O_5.SiO_2.5CaO$ oder $Ca_3(PO_4)_2.Ca_2SiO_4$. Aehnliche Kryst. von $CaO.P_2O_5.CaO.SiO_2$ fanden Stead und Ridsdale in Thomasschlacke.

Calcium und Zinn.

Calciumstannat $CaO.SnO_2$ entsteht aus Kaliumstannat und überschüssiger $CaCl_2$-Lsg. zunächst als gelatinöser Niederschlag, der aber bei 100° krystallinisch wird. Zusammensetzung $CaO.SnO_2 + 5H_2O$. Wasserfrei aus $CaCl_2$, SnO_2 und wenig CaO beim Schmelzen in Würfeln oder Octaëdern, bei Gegenwart von NH_4Cl anstatt CaO dargestellt in Nadeln (Ditte, C. r. 96. 701).

Calciumsilicostannat $CaO.SiO_2.SnO_2$ erhielt Bourgeois (C. r. 104. 231) beim Schmelzen von 3 Thln. Kieselsäure und 4 Thln. Zinnsäure mit $CaCl_2$ und Wasserdampf als weisses, glänzendes, krystallin. Pulver; beständig gegen Alkalien, Säuren und $KHSO_4$. Schmelzbar beim S. des Al.

Schellbach.

Strontium.

Sr; AG. 87,3; W. 2.

Geschichtliches. 1787 wurde bei dem Dorfe Strontian in Argyleshire in England ein Mineral entdeckt, das anfänglich für Witherit gehalten wurde, bis es 1790 Crawford und unabhängig von ihm Cruikshank als ein eigenthümliches Mineral erkannten. 1792 führte Hope (Transact. of the Royal Soc. Edinburgh 4. 3), zugleich mit ihm Klaproth (Cr. A. 2. 189, 1794. 1. 99), sowie Kirwan und Higgins (Cr. A. 1795. 2. 119, 205) den Nachweis, das der Strontianit aus einer neuen Erde und CO_2 besteht. Davy stellte das Metall 1808 dar.

Vorkommen. Namentlich als Karbonat: Strontianit, in isomorpher Mischung mit $CaCO_3$ als Calciostrontianit (Emmonit). Als Sulfat: Cölestin, zusammen mit $BaSO_3$ als Barytocölestin. Als Beimengung des Gypses bei Bex (Schweiz) (Dieulafait, C. r. 96. 452). Ausserdem findet sich $SrCO_3$ häufig als Beimengung des Aragonits auch in Kalkspath, in Heulandit (Stilbit) und Brewsterit. Ferner in Fluss-, See-, Brunnenwasser, in verschiedenen Mineralquellen. Besonders ist die Soole von Dürckheim (Bunsen, Kirchhoff, P. A. 113. 358) sowie die von Contrexeville (Dep. Vosges; Dieulafait, C. r. 95. 999) durch Sr-Gehalt ausgezeichnet. In der Asche von Fucus vesiculosus (Forchhammer, Om Sövandets Bestand. Kopenhagen 1859. 14), im Steinsalz von St. Nicolas-Varaugéville (Grandeau, A. ch. [3] 67. 190).

Darstellung. 1. Durch Elektrolyse von $Sr(OH)_2$. Davy (G. 32. 369) und Hare (J. pr. 18. 249; 22. 383) unterwarfen wasserhaltiges $Sr(OH)_2$ der Elektrolyse. — 2. Durch Elektrolyse von geschmolzenem $SrCl_2$ (Bunsen und Matthiessen, A. 94. 111). Das mit etwas NH_4Cl gemengte $SrCl_2$ wird in einem dickwandigen Porzellan- oder Thontiegel geschmolzen. Der Tiegel enthält eine poröse Thonzelle, die von einem Cylinder aus Eisenblech als positivem Pol umgeben ist. Der negative Pol besteht aus einem Eisendraht, der von einer Thonröhre (Pfeifenstiel) umgeben ist, aus welcher nur ein ganz kurzes Ende Klaviersaitendraht herausragt. Die T. muss derartig geregelt sein, dass die Oberfläche des in der Thonzelle geschmolzenen $SrCl_2$ erstarrt bleibt.

Eine Abänderung dieses Verfahrens ist von Hiller (Lehrbuch 423) vorgeschlagen worden. — 3. Durch Erhitzen von Natriumamalgam (25%) mit ges. $SrCl_2$-Lsg. auf 90° erhält man Strontiumamalgam. Dasselbe wird nach dem Trocknen unter Luftabschluss im H-Strom im eisernen Tiegel zur Rothglut erh., wobei Sr zurückbleibt (Franz, J. pr. **107.** 253). — 4. Einwirkung von Natriumblei, -zinn auf geschmolzenes $SrCl_2$ liefert Legirungen von Pb, Sn mit Sr (Caron).

Eigenschaften. Weisses Metall (Davy), schwach gelblich nach Matthiessen. Die Farbe soll heller als die des Ca sein, was auch von Frey (A. **183.** 367) bestätigt wird. Härter als Pb und Ca, zu dünnen Blättchen ausschlagbar (Franz), walzbar und ausziehbar (Frey). SG. 2,504 bis 2,58 (Bunsen und Matthiessen), 2,4 (Franz). Schmilzt bei Rothglut, nicht flüchtig (Franz). Von den Spectrallinien des Sr treten namentlich acht hervor, eine blaue Linie δ, orange α, zwei rothe γ und β. Ultrarothes Spectrum des glühenden Metalldampfes, Wellenlänge in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt: $\lambda = 870$, 961, 1003, 1034, 1098 (schwächere Linien und Banden Becquerel, C. r. 99. 374). Modulation der Dichte in 1/100000 Einheiten bei 15° 500, bei 18° 522 (Bender, P. A. [2] **20.** 560). Durchmesser des Moleküls 141 (Jäger, M. **8.** 498).

AG. bestimmten Marignac (Arch. phys. nat. **1.** 218; A. **106.** 168) und Dumas (A. ch. [3] 55. 191; A. **113.** 34) aus $SrCl_2$ zu 87,585 resp. 87,3, Pelouze (C. r. 20. 1014; A. 56. 204) zu 87,68. Marignac erhielt beim Ueberführen von $SrCl_2$ in $SrSO_4$ 87,42 (O = 16). Meyer und Seubert berechneten das AG. zu 87,3. Sr ist zweiwerthig.

Strontium und Wasserstoff.

Strontiumwasserstoff Sr_2H_2 entsteht, wenn SrO mit Mg im H-Strom im eisernen Rohr auf Rothglut erh. wird. Die graubraune Masse erh. sich an der Luft, entwickelt H und hinterlässt $Sr(OH)_2$. Mit H_2O und HCl entwickelt sie lebhaft H (C. Winkler, B. **24.** 1975).

Strontium und Sauerstoff.

Strontiummonoxyd.

Strontiumoxyd, Strontian, Aetzstrontian.

SrO; MG. 103,26; 100 Thle. enthalten 84,55 Sr, 15,45 O.

Bildung und Darstellung. Aus $Sr(OH)_2$ oder $SrCO_3$ durch Glühen (Smith). — Ebenso aus $Sr(NO_3)_2$ und SrJ_2. — Durch Reduktion von $SrSO_4$ mit Kohle und Zerlegung des SrS mit Wasserdampf (Zionaczynski, D. **248.** 249; D.R.P. Nr. 20276).

Eigenschaften. Weisse oder grauweisse, poröse Masse. Amorph. SG. 4,0 (Davy), 3,93 (Karsten), 4,57 (Brügelmann), 4,611 (Filhol).

ırch Glühen grösserer Mengen von $Sr(NO_3)_2$ wird SrO kryst. in ürfeln erhalten, SG. 4,75 (Brügelmann, P. A. [2] 2. 466, 4. 277). sungswärme 24340 (Thomsen), 26800 cal. (Berthelot), Kontraknsenergie 42 (Hagemann, Molekularvolumen, Berlin). Verbindet ı nicht mit wasserfreier CO_2 bei gewöhnlicher T. (Scheibler, 1886. 1973), dagegen bei der T. des erweichenden Glases unter ererscheinung, wobei eine T. von 1050° entsteht (Raoult, C. r. 1110). Absorbirt beim Zusammenschmelzen mit NH_4Cl 3 cal. ımbert, C. r. 100. 857), wirkt bei gewöhnlicher T. nicht auf ein (Isambert l. c.). Löst sich in Wasser unter Wärmeentkelung als $Sr(OH)_2$. Lösl. in Zuckerlsgn., Löslichkeit steigt mit der ıandenen Zuckermenge bei gleicher T. im arithmetischen Verhältniss:

T.	3	15	24	40°
auf 10 g Zucker SrO	1,21	1,48	1,87	3,35 g
Diff. für 1% Zucker SrO	0,085	0,092	0,132	0,207 g

lersky (Ch. C. 1886. 57). Phosphorescirt tiefblau (Crookes, Proc. Soc. 32. 206). Neutralisationswärme: ½ SrO mit HCl 14000; mit 17900; mit ½ H_2SO_4 15400 cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 5).

Strontiumhydroxyd.

Strontiumoxydhydrat, Aetzstrontian.

$Sr(OH)_2$; MG. 120,22; 100 Thle. enthalten 85,89 SrO, 14,11 H_2O.

Bildung und Darstellung. 1. Aus SrO und H_2O. SrO verdet sich mit H_2O unter starker Wärmeentwickelung. In der Technik ınnt man Strontianit (erfordert höhere T. als Kalk), löscht mit H_2O d bringt zur Krystallisation. Leplay (B. 19. Ref. 860) behandelt CO_3 mit Heizgasen und überhitztem Wasserdampf. — 2. Aus Cl_2. Eine Lösung von $SrCl_2$ wird mit einer heissen $Ba(OH)_2$-Lsg. rsetzt. Beim Erkalten kryst. $Sr(OH)_2$ aus (C. F. Claus, D.R.P. 59; B. 1884. 242). — 3. Aus SrS. Man versetzt eine heisse Lsg. t Schwefelbaryumlsg. Beim Erkalten kryst. neben $Ba(SH)_2$ $Sr(OH)_2$ s. Statt Schwefelbaryum ist auch Na_2S zu verwenden. $Sr(SH)_2$ ınn durch wiederholtes Glühen mit C, Auslaugen und Auskrystalliren des $Sr(OH)_2$ vollkommen in $Sr(OH)_2$ übergeführt werden (Claus). ie Lsg. des SrS wird mit fein gepulvertem MnO_2 versetzt und Luft i 38° durch das Gemisch geleitet. Hierdurch werden 66% des ılfids in $Sr(OH)_2$ verwandelt, der Rest in unlösl. Hyposulfit übergeführt. Dem Mn-Niederschlage ist S beigemengt, der durch Extraktion mit Naphta gewonnen wird. Das so regenerirte MnO_2 enthält was Naphta, dessen Anwesenheit die Bildung von Hyposulfit verndert und die Ausbeute an $Sr(OH)_2$ auf 80% erhöht (Pattinson, at. B. 1886. 124). Einwirkung von ZnO auf SrS: $SrS + ZnO + H_2O = ZnS + Sr(OH)_2$ (de Lalande, D.R.P. 1889). — 4. Aus $SrSO_4$. an glüht $SrSO_4$ (Cölestin) mit äquivalenten Mengen Kohle und Braunsenstein und laugt hierauf aus (Niewerth). Man reduzirt Cölestin verittelst Kohle zu SrS und behandelt letzteres mit NaOH: $SrS + 2NaOH = Sr(OH)_2 + Na_2S$. $SrS + NaOH + H_2O = Sr(OH)_2 + NaHS$ (Trachsel,

Soc. Ch. Ind. 5. 630). Man erh. $SrSO_4$ mit etwas mehr als äquivalenten Menge Na_2SO_4 und Kohle in einem Ofen bis zur folgten Reduktion. Durch Ausziehen des Glühproduktes mit heiss H_2O und Auskrystallisiren gewinnt man das Hydrat direkt. Das e standene Na_2S verhindert die Bildung von $Sr(SH)_2$, indem es sich demselben bei Gegenwart von Hydroxyd vollkommen zu $Sr(OH)_2$ u NaHS umsetzt (Mactear, D.R.P., D. 162. 287). Man erh. Cöle mit Lsg. von Na_2CO_3 im Druckkessel und behandelt das erhalt $SrCO_3$ weiter wie oben. Zur Reinigung von kryst. $Sr(OH)_2.8H_2O$ w dasselbe in einem Muffelofen erh., bis 7 Mol. H_2O entwichen sind. Fe-Verbindungen werden hierdurch oxydirt und etwa vorhandenes in Strontiumthiosulfat, -sulfit, -sulfat übergeführt. Beim folgenden A lösen schlägt das durch die CO_2 der Luft gebildete $SrCO_3$ die Verbindungen nieder (Trachsel, D. 262. 287).

Eigenschaften. Kryst. mit 8 Mol. H_2O (Smith, Noad (Ph Mag. 11. 301), Filhol, Bloxam, Souchay und Lenssen, A. 99. Thomsen) mit $9H_2O$ nach Phillips (Phil. Mag. 6. 35) und Be thelot (C. r. 76. 1109). Tetragonale, durchsichtige Kryst. (Brool A. Phil. 23. 287; v. Foullon, Ztschr. f. Kryst. 12. 531). Verli durch Verwitten $7H_2O$ (Bloxam), so dass $Sr(OH)_2.H_2O$ zurückblei Dampfspannung: Verliert $1H_2O$ mit der relativen Spannung 0,73 17,6°, $6H_2O$ mit 0,27 bei 18,5° (Müller-Erzbach, P. A. [2] 27. 62 Constitution: $\}[Sr(OH)_2.H_2O].6H_2O\{H_2O$. SG. 1,911 bei 16°, 1,3 (Filhol, J. Ph. [3] 7. 271; A. ch. [3] 21. 415). SG. des wasserfre $Sr(OH)_2$ 3,625 (Filhol). 100 H_2O von 20° lösen 1,49 SrO (Binea C. r. 41. 509), 100 H_2O von 0° lösen 2, 100 H_2O von 100° 41,66 Th $Sr(OH)_2 + 8H_2O$ (Buchholz). In 100 Thln. der Lsg. sind enthalten b

t	Thle. SrO	$Sr(OH)_2+8H_2O$	t	Thle. SrO	$Sr(OH)_2+8H$
0°	0,35	0,90	55°	2,54	6.52
5	0,41	1,05	60	3,03	7,77
10	0,48	1,23	65	3,62	9,29
15	0,57	1,46	70	4,35	11,16
20	0,68	1,74	75	5,30	13,60
25	0,82	2.10	80	6,56	16,83
30	1,00	2,57	85	9,00	23,09
35	1,22	3,13	90	12,00	30,78
40	1,48	3,80	95	15,15	38,86
45	1,78	4,57	100	18,60	47,71
50	2,13	5,46	101,2	19.40	49,75

(Scheibler, N. Ztschr. f. Rübenzucker 1881. [7] 49, 257).

Lösungswärme: $SrO_2H_2.8H_2O$,Aq —14640 cal. (Thomsen, B. 18 2613), Wärmeentwickelung der Hydratbildung 26280 cal. (Thomse Verbindungswärme 158,2 (Tommasi, C. r. 98. 812). Neutralisatio wärme der Arsensäure:

Für das 1. Aeq. SrO 14,17		Für das 4. Aeq. SrO 1,03
„ „ 2. „ „ 12,33		„ „ 5. „ „ 1,03
„ „ 3. „ „ 3,88		(Blarez, C. r. 103. 369).

$Sr(OH)_2 . H_2O$ absorbirt trockene CO_2 und verwandelt sich in $SrCO_3$, ı Finkener in basisches Karbonat. Das ganz entwässerte $Sr(OH)_2$ ›rbirt nur Spuren von CO_2. Letzteres schmilzt beim Erhitzen und erlässt bei höherer T. SrO. Es reagirt stark alkalisch und bildet Säuren die Salze.

Die Strontiumsalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist, Lsgn. verhalten sich gegen Aetzalkalien, NH_3, kohlensaure, phosrsaure, arsensaure, borsaure und oxalsaure Alkalien wie die Bace. Verd. H_2SO_4 fällt in der Kälte einen voluminösen Niederschlag, bald körnig wird und in sehr verd. Lsgn. erst nach einiger Zeit heint. HCl und HNO_3 lösen den Niederschlag in bemerkenswerther ıge. Gypslsg. gibt einen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Cl langsam löst (Unterschied von Ba). Kieselfluorwasserstoffsäure t Sr-Salze nicht, auch nicht auf Zusatz von Alk. Kaliumdichromat t Sr-Salze nicht, neutrales nur konz. Lsgn. oder auch verd. neutrale r ammoniakalische Lsgn. der Chloride bei 70° und bei Zusatz von 3 Vol. Alk. So neben Ca nachweisbar (Fresenius und Ruppert, . 30. 672). Vergl. Ba-Salze. Die meisten Sr-Salze färben die Löthrflamme roth, $SrCl_2$ färbt auch die Weingeistflamme.

Strontiumsuperoxydhydrat $SrO_2 . 8H_2O$ entsteht aus $Sr(OH)_2$ und O_2, indem man $Sr(OH)_2$ mit H_2O_2 fällt (Thénard, A. ch. 8. 312), ler aus NaO_2 und Sr-Salz (Conroy, Soc. Ch. Ind. [2] 11. 812). rlmutterglänzende Schuppen (Thénard). Nach 1. dargestellt mit Mol. H_2O, isomorph mit dem Baryumsuperoxyhydrat krystallisirend chöne, B. 6. 1172). Nach 2. dargestellt mit wechselndem Wasserhalt 8, 10, 12 Mol. (Conroy). Schwerlösl. in H_2O, llösl. in Säuren, llösl. in NH_3, lösl. in NH_4Cl, wird bei 100° wasserfrei und hinterst SrO_2 als weisses Pulver, welches bei Rothglut schmilzt und sich ie BaO_2 verhält. Findet in der Bleicherei Anwendung.

Strontium und Chlor.

Strontiumchlorid.

Chlorstrontium.

$SrCl_2$; MG. 158,04; 100 Thle. enthalten 55,23 Sr, 44,77 Cl.

Bildung und Darstellung. 1. Metallisches Sr verbrennt in einer Cl-Atm. unter lebhafter Feuererscheinung zu $SrCl_2$. — 2. Beim Erhitzen von SrO in einer Cl-Atm. findet lebhafte Feuererscheinung statt. Es scheidet sich O ab (Weber). — 3. Wasserfreier HCl wird von erh. SrO unter Bildung von H_2O absorbirt (Chevreul). — 4. Aus $SrCO_3$ und HCl. Verflüssigter wasserfreier HCl löst $SrCO_3$ ohne Gasentwickelung (Gore). — 5. Man erh. $SrSO_4$ (Cölestin) mit $CaCl_2$ und Holzkohle unter Zusatz von $CaCO_3$. Wird die Schmelze mit H_2O ausgelaugt, so bleiben CaS und CaSO zurück (Mactear, D. 262. 288 P.). — 6. Durch Einleiten von CO_2 in SrS, dem die äquivalente Menge $CaCl_2$ hinzugefügt ist,

[illegible] SrCl₂ und CaO₂ geglüht (Wackenroder. D. 253. 440; D. R. P. 2[illegible] 2[illegible]). Aus $SrCO_3$. Die bis zur beginnenden Zersetzung konz. Lsg. von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ werden mit der äquivalenten Menge $SrCO_3$ unter Umrühren versetzt. Der Brei wird auf 200° im Trockenofen erh. und die geschmolzene Masse ausgelaugt (Wackenroder. D. 262. 143 P.). — Zur Reindarstellung von $SrCl_2$ (Barthe und Fallières. Bl. 7. 100) wird natürliches $SrCO_3$ oder aus $SrSO_4$ durch Reduktion erhaltenes SrS in der zur Lsg. theoretisch notwendigen Menge 5%iger HCl. Nach dem Absetzen wird dekantirt, mit NH_3 zur Fällung des Fe versetzt und das Filtr. mit H_2SO_4 gefällt. Der Niederschlag wird mehrfach durch Dekantiren mit H_2O, dem 1 bis 2% H_2SO_4 zugesetzt ist, schliesslich mit dest. H_2O gewaschen. Der nunmehr nur $BaSO_4$ und $SrSO_4$ enthaltende Niederschlag wird in der Kälte mit überschüssigem Ammonium- oder Kaliumkarbonat in 10%iger Lsg. zwei Tage unter häufigem Schütteln digerirt. Der mit dest. H_2O dekantirte Niederschlag wird mit verd. HCl behandelt. Die dekantirte Lsg. wird 24 Stunden der Ruhe überlassen, auf einem mit HCl ausgewaschenen Filter filtr. und pro Liter mit 200 g HCl (SG. 1,17) versetzt. Man fügt 2 bis 3 g gefälltes $SrSO_4$, das sogar $BaSO_4$ enthalten darf, hinzu und schüttelt. Die stark salzsaure Lsg. löst 2,5 pro 1000 $SrSO_4$, während $BaSO_4$ ausfällt. Die Lsg. wird nach dem Filtriren eingedampft und der Trockenrückstand in der dreifachen Menge dest. H_2O gelöst. Nach 24 Stunden wird von dem ungelösten $SrSO_4$ abfiltr. und die Lsg. zum Krystallisiren gebracht.

Eigenschaften. Kryst. mit 2 Mol. H_2O zwischen 60 und 100° in rektangulären Tafeln (Kremers. P. 92. 499; 103. 66), mit 6 Mol. H_2O in sechsseitigen hexagonalen Nadeln, die mit dem entsprechenden $CaCl_2$ isomorph sind (Marignac. A. Min. [5] 9. 3). Kryst. nach Lehmann (Ztschr. Kryst. 8. 437) in zwei Modifikationen. Die H_2O-reichere Form ist hexagonal, die H_2O-ärmere quadratisch. In 45 Tagen entweichen an trockener Luft 4,5 Mol. H_2O, bei 67° 5 Mol. (Mulder), verliert H_2O vollständig bei 100°, absorbiren in feuchter Luft H_2O. Bindungswärme für 18 kg Krystallwasser 3190 (Frowein. O. 1. 5), nach älteren Angaben berechnet 5542, calorimetrisch bestimmt 2331 cal. (Thomsen).

SG. von $SrCl_2.6H_2O$ bei 17° 1,933 (Favre und Valson), 1,921 (Buignet), 1,603 (Filhol), 1,964 bei 16,7° (Clarke und Mühlberg. Am. 5. 240). SG. des wasserfreien Salzes 2,80 (Karsten), 2.96 (Filhol), 3,035 bei 17° (Favre und Valson), 3,054 (Schröder), 2,96 bei 0°, 2,77 beim S. (Quincke, P. 138. 141). $SrCl_2$ schmeckt scharf, bitter.

100 Thle. H_2O lösen bei

0°	44,2 Thle. $SrCl_2$		66,5°	88,8 Thle. $SrCl_2$
10	48,3 „ „		70	89,6 „ „
20	53,9 „ „		80	92,4 „ „
30	60,0 „ „		90	96,2 „ „
40	66,7 „ „		100	101,9 „ „
50	74,1 „ „		110	109,1 „ „
60	83,1 „ „		118,8	116,5 „ „
65	87,5 „ „			

ılder, Scheikund. Verhandel. 1864. 116). Bei 0° lösen sich 106,2, 40° 205,8 Gewichtstheile des kryst. Salzes in H_2O (Tilden, Soc. Ind. 45. 409).

Sied. der ges. Lsg. bei 114° (Kremers, P. 92. 499), 118,8 ılder), 11,745° (Legrand).

SG. der Lsg. bei 15° und einem Gehalt von

5	10	15	20	25	30	33% $SrCl_2$
1,0453	1,0929	1,1439	1,1989	1,2580	1,3220	1,3633

rlach, Fr. 8. 283).

Konz. HCl fällt einen Theil des $SrCl_2$ aus der wässerigen Lsg. ›pe). Für jedes Aequivalent Säure bleibt eine äquivalente Menge l_2 ungelöst (Engel, C. r. 102. 619).

Löslichkeit von $SrCl_2$ bei Gegenwart von HCl:

$SrCl_2$	HCl	Summe der Mol.	Dichte
55	0	55	1334
48,2	6,1	54,3	1304,5
41,25	12,75	54,00	1269,5
30,6	23,3	53,9	1220,0

Die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem HCl-Gehalt ab, ist 5sser in der Hitze als in der Kälte und auch in mit HCl ges. Lsgn. rächtlich. Aus den konz. Flüss. scheiden sich kryst. Hydrate mit niger H_2O ab.

Wässerige Lsg.		Lsg. bei 12°	
Zus. d. Kryst.	in 1000 ccm gel. Menge	Zus. d. Kryst.	mit HCl ges. in 1000 ccm gel. Menge
$SrCl_2$	500	$SrCl_2.2H_2O$	20

tte, C. r. 91. 986; 92. 353).

Kapillarität.

T. t	SG. s	K—k	Durchmesser d	Spez. Kohäsion (korr.) a^2	Oberflächenspannung α
6,2°	1,3357	3,779	29,0	13,17	8,800
21,5	1,3282	3,637	28,5	12,24	8,130
44,1	1,3147	3,586	34,5	11,82	7,775
70,0	1,2994	3,436	31,5	10,85	7,049

mberg, P. [2] 30. 545).

Kompressibilität.

Proz.-Gehalt	T. t	Piëzometer konst. k.10^6	Kompressibilität		
			scheinbare für		wahre für 1 Atm.
			1 mm	1 Atm.	
1,24	0,01°	1,35	0,06885	52,32	53,7
1,24	16,30	1,35	0,05794	44,03	45,4
6,43	0	1,35	0,05834	44,34	45,7
6,43	18,73	1,35	0.05406	41,09	42,4
17,70	0,17	1,35	0,04507	34,26	35,6
17,70	17,57	1,35	0,04720	35,87	37,2
27,20	0	1,35	0,03847	29,23	30,6
27,20	19,69	1,35	0,04068	30,91	32,3

(Schumann, P. [2] 31. 14). Zerfliesslichkeit des Salzes bei 20° φ (in mm) 11,5 (Lescoeur, C. r. 103. 1260). Verwitterung bei 50° ½ $SrCl_2.6H_2O$ Φ (in mm) 5,6.

In absolutem Alk. unlösl., in verd. proportional dem H_2O-Gehalt.

100 Thle. Alk. von

0,900 SG. bei 0° lösen bei 18° 49,8 Thle. $SrCl_2$
0,985 „ „ „ „ 47,0 „ „
0,973 „ „ „ „ 39,6 „ „
0,966 „ „ „ „ 35,9 „ „
0,953 „ „ „ „ 30,4 „ „
0,939 „ „ „ „ 26,8 „ „
0,909 „ „ „ „ 19,2 „ „
0,846 „ „ „ „ 4,9 „ „
0,832 „ „ „ „ 3,2 „ „

(Gerardin, A. ch. [4] 5. 156). 1 Thl. kryst. $SrCl_2.6H_2O$ löst sich in 116,4 Thln. kalten, 262 siedenden 99%igen Alk. (Fresenius. A. 59. 127).

S. 829° (Carnelley, Soc. 1876. [1] 489). Wird durch Schmelzen an der Luft alkalisch und verliert bei der Einwirkung von überhitztem H_2O HCl (Kraus, P. 43. 138). Br wirkt erst oberhalb 200° auf $SrCl_2$ (Potilizin, B. 7. 733; 8. 766). Lsg. von 400 g $SrCl_2.6H_2O$ mit 1000 g H_2O absorbirt 92 g Br unter Wärmeentbindung, von 6,5 cal. für 80 g Br (flüss.). Aus der Lsg. treibt Luft alles Br aus. Die $SrCl_2$-Lsg. kann 1,3 g J aufnehmen (Berthelot, C. r. 100. 761).

Strontiumchloridammoniak $SrCl_2.8NH_3$ entsteht aus $SrCl_2$ und trockenem NH_3 als lockeres, weisses Pulver, welches beim Erhitzen das NH_3 verliert.

Strontiumchlorit $Sr(ClO_2)_2$ entsteht durch Einleiten von Chlorigsäuregas in $Sr(OH)_2$. Zerfliesslich, zersetzt sich bei 208° in $Sr(ClO_3)_2$ und $SrCl_2$ (Millon, A. ch. [3] 7. 327).

Strontiumchlorat $Sr(ClO_3)_2$ entsteht aus $SrCO_3$ und $HClO_3$ (Wächter, J. pr. 30. 324; Souchay, A. 102. 381). Beim Einleiten von Cl in siedende Lsg. von $Sr(OH)_2$ oder in warmes H_2O, welches $SrCO_3$

suspendirt enthält. Kryst. wasserfrei in zerfliesslichen, rhombischen, pyramidalen Kryst. beim Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 (Wächter). Bildet leicht übersättigte Lsgn. Beim langsamen Abkühlen einer heiss ges. Lsg. auf 10° kryst. kleine schiefwinkelige, scheinbar monosymmetrische Blättchen, aus einer stark übersättigten Lsg. lange rhombische Prismen oder Blättchen. $Sr(ClO_3)_2 + 3H_2O$ kryst. aus 59%iger Lsg. bei —40°. Die Nadeln wachsen in 64%iger Lsg. bei —20 bis —25° zu vierseitigen rhombischen Prismen an, welche bei Zimmer-T. verwittern. 64%ige Lsg. erstarrt bei —95° gallertartig. Nach Souchay kryst. es in zerfliesslichen Nadeln oder Körnern mit 5 Mol. H_2O. Llösl. in H_2O. Wasserfrei in Alk. unlösl. Beginnt bei 290° O abzugeben und schmilzt, sobald es 10% O verloren hat. Ueber die Geschwindigkeit des Zerfalls vergl. Potilitzin (Ж 1889. 1. 451; B. 22. Ref. 833). Kryst. nach Potilitzin wasserfrei und in nicht zerfliesslichen rhombischen Octaëdern. Bei 10° liefert die heiss ges. Lsg. kleine monosymmetrische Blättchen, ausserdem vierseitige abgestumpfte Prismen mit $3H_2O$. Verpufft auf Kohle mit rother Flamme. SG. bei 4° 3,152 (Schröder).

Strontiumperchlorat $Sr(ClO_4)_2$ bildet sich aus Ueberchlorsäure und SrO. Sehr zerfliesslich (Serullas, A. ch. 46. 304).

Strontium und Brom.

Strontiumbromid, Bromstrontium $SrBr_2$; MG. 246,82; 100 Thle. enthalten 35,36 Sr und 64,64 Br; entsteht aus $Sr(OH)_2$ oder $SrCO_3$ und HBr, aus $Sr(OH)_2$ und Br, aus Sr und Br.

Eigenschaften. Kryst. mit 6 Mol. H_2O (Rammelsberg, P. A. 55. 237; 122. 216; Chemische Abhandlungen S. 3). Verwittern weder an der Luft noch über H_2SO_4 entgegen Berthelot (A. ch. 74. 394). Schmelzen in ihrem Krystallwasser. Nadeln (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7). SG. 2,358 (Favre und Valson, C. r. 77. 579), wasserfrei 3,96 (Bödeker), 3,985 (Favre und Valson). 100 Thle. H_2O lösen bei

0°	87,7 Thle. $SrBr_2$	59°	133 Thle. $SrBr_2$
20	99 „ „	83	182 „ „
38	112 „ „	110	250 „ „

(Kremers, P. 103. 65).

SG. der Lsg. bei 19,5° nach Gerlach (Fr. 8. 285) bei einem Gehalte an

5%	$SrBr_2$	1,046	30%	$SrBr_2$	1,332
10	„	1,094	45	„	1,41
15	„	1,146	40	„	1,492
20	„	1,204	45	„	1,59
25	„	1,266	50	„	1,694

Zerfliesslichkeit des Salzes bei 20° φ in Millimeter 9,1, Verwitterung $0,5SrBr_2.6H_2O$ Φ in Millimeter 1,8 (Lescoeur, C. r. 103. 1260), 241 Thle. (1 Mol.) des wasserfreien Salzes absorbiren 8,15 Thle.

NH_3 entsprechend der Verbindung $2SrBr_2.NH_3$ (Rammelsberg). AgCl setzt sich mit $SrBr_2$ um. Prozente des entstandenen AgBr nach

4	5	22	24 Stunden
74,2	75,5	87,3	93,7

(Potilitzin, B. **1883**. 3051).

Wasserfreies $SrBr_2$ ist farblos, SG. 3,985 (Favre und Valson), schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung.

Strontiumhypobromit $Sr(BrO)_2$ aus Strontianwasser und Br (Balard); llösl. in H_2O.

Strontiumbromat $Sr(BrO_3)_2$ entsteht aus $Sr(OH)_2$ und Br. Die beim Eindampfen der Lsg. von Br in $Sr(OH)_2$ zunächst abgeschiedenen Kryst. von $Sr(BrO_3)_2$ sind durch Umkrystallisiren von dem gleichzeitig gebildeten $SrBr_2$ nicht zu trennen (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7); aus $SrCO_3$ und $HBrO_3$ (Rammelsberg, P. A. 52. 84).

Mit 1 Mol. H_2O krystallisirend. Kleine, glänzende, prismatische Kryst. des zwei- und eingliederigen Systems (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 10), isomorph mit $Ba(ClO_3)_2$. SG. 3,773 (Topsoë), an der Luft und über H_2SO_4 beständig. Es verliert das Krystallwasser über 100° und löst sich in 3 Thln. H_2O von mittlerer T. Bei 240° beginnt es, O abzugeben und hinterlässt SrO und $SrBr_2$ in wechselnden Verhältnissen je nach der angewandten T.

Strontium und Jod.

Strontiumjodid, Jodstrontium SrJ_2; MG. 340,38; 100 Thle. enthalten 25,64 Cr, 74,36 J. Beim Erhitzen von Sr in J-Dampf verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung (Bunsen und Matthiessen); entsteht aus SrO und J (Gay-Lussac), unreines, O-haltiges Produkt; aus J, $Sr(SO_3)$ und $Sr(OH)_2$ (Wagner) analog wie BaJ_2; aus SrS und J.

Kryst. in sechsseitigen Tafeln mit 6 Mol. H_2O (Croft, Ch. G. **1856**. 125). SG. des wasserfreien Salzes 4,415 (Bödeker). Schmilzt bei Luftabschluss unzersetzt, bei Zutritt der Luft unter J-Verlust. 100 Thle. H_2O lösen nach Kremers (P. **103**. 65) bei

0°	164 Thle. SrJ_2	70°	250 Thle. SrJ_2
20	179 „ „	100	370 „ „
40	196 „ „		

SG. der Lsg. bei 19,5° und einem Gehalte von

5%	1,045	40%	1,491
10	1,091	50	1,695
20	1,200	60	1,955
30	1,330	65	2,150

(Gerlach, Fr. 8. 285).

Strontiumjodat $Sr(JO_3)_2$ entsteht beim Eintragen von J in $Sr(OH)_2$-Lsg. (Gay-Lussac); wird aus Lsgn. von $SrCl_2$ durch $NaJO_3$ gefällt. Entsteht auch aus $SrCO_3$ und HJO_3 in heisser Lsg. (Ditte, Recherches [illegible]de jodique. Paris **1870**. 65).

Kryst. mit 1 Mol. H_2O pulverig, aus heissen Lsgn., mit 6 Mol.), aus verd. Lsgn. in der Kälte (Rammelsberg, Chemische Abdlungen S. 36; Ditte). Das mit $6H_2O$ krystallisirende Salz löst in 342 Thln. H_2O von 15°, in 100 Thln. von 100° (Rammelsg). Das mit $1H_2O$ krystallisirende Salz verliert bei 200° sein H_2O mmelsberg), bei 180° (Ditte). Das wasserfreie Salz kann kryst. :h langsames Verdampfen zwischen 70 und 80° erhalten werden tte). Es liefert beim Glühen 40,23% Glührückstand und 12,45 O. Zusammensetzung des Glührückstandes ist also $Sr_5J_2O_{12}$, die Zerung erfolgt nach: $5SrJ_2O_6 = Sr_5J_2O_{12} + 18O$ (Rammelsberg 72). Mit kalter HCl entwickelt es Cl.

Monostrontiumperjodat, Strontiummetahyperjodat $Sr(JO_4)_2 =$ $.J_2O_7 = SrO_2(JO_3)_2$. Aus der Lsg. von $SrCO_3$ in HJO_4 erhält man nlich grosse, eingliederige Kryst. des Hydrats $SrJ_2O_8 + 6H_2O$. rvon entweichen 4 Mol. H_2O über H_2SO_4, der Rest bei 160°. Das z ist in H_2O lösl., die Lsg. reagirt sauer (Rammelsberg, Chemische nandlungen S. 55; P. **134**. 402; **137**. 309). Explodirt beim Erhitzen.

Distrontiumperjodat, Strontiumdimesohyperjodat, Strontiumlbperjodat SrJ_2O_9 entsteht 1. beim Fällen der salpetersauren Lsg. $Na_2J_2O_9$ mit $Sr(OH)_2$-Lsg. (Langlois, A. ch. [3] **34**. 267); 2. beim ıtralisiren von HJO_4 mit $SrCO_3$ scheidet sich ein Theil des Salzes leich ab, ein anderer durch Verdunsten der Flüss. Beimengungen normalen Salzes werden durch Waschen mit H_2O entfernt (Ramlsberg, P. **134**. 368, 499; Chemische Abhandlungen S. 55).

Nach 1. mit 3 Mol. H_2O, nach 2. mit $4H_2O$, einmal mit $1H_2O$ alten (Rammelsberg). Unlösl. in H_2O, verliert bei 200° 3,72%), ein Drittel des Ganzen.

Tristrontiumperjodat, Strontiummesohyperjodat $Sr_3J_2O_{10}$ steht aus $Na_4J_2O_9$ und $Sr(NO_3)_2$ als voluminöser, beim Kochen mit) krystallinisch werdender Niederschlag (Ihre, Om öfverjodsyrans ettningskap Örebro **1869**. 18).

Pentastrontiumperjodat, Strontiumorthohyperjodat $Sr_5J_2O_{12}$ steht als Rückstand beim Glühen von Halbperjodat (Rammelsberg).

Strontium und Fluor.

Strontiumfluorid $SrFl_2$ entsteht 1. beim Kochen von $SrCO_3$ oder OH_2) mit HFl (Berzelius, P. **1**. 20); 2. beim Zusammenschmelzen 2 Thln. $SrCl_2$, 1 Thl. NaFl, 1 Thl. NaCl und Behandeln der melze mit H_2O (Röder, Krystall. Fluorverbind. **1863**. 14). Nach reguläre Octaëder, etwas in H_2O lösl., nach 1. weisses Pulver, sl. in H_2O und HFl. SG. bei 4° 4,20 bis 4,24 (Schröder).

Strontium und Schwefel.

Strontiummonosulfid, Einfach-Schwefelstrontium SrS entht beim Erhitzen von $SrSO_4$ in einem Kohletiegel, wobei 100 Thle. SO_4 64 Thle. SrS geben (Berthier), auch bei Reduktion von $SrSO_4$

mit einem Drittel seines Gewichtes an Kohle. 100 Thle. glühenden $SrCO_3$ geben, wenn CS_2 in einer H-, H_2S- oder CO_2-Atm. über dasselbe geleitet werden, 80 Thle. SrS (Schöne, P. **112**. 197). Man stellt aus $SrCl_2$ und Natriumhyposulfit unter Alk.-Zusatz Strontiumhyposulfit dar und glüht dasselbe (Kern, Ch. C. **32**. 137).

Weisses, nicht pyrophorisches Pulver (Schöne, P. **117**. 59), phosphorescirt (Forster, P. **133**. 110). Das Emissionsspectrum besitzt nur ein Maximum der Lichtstärke bei Gelb oder Grün (Lommel, P. [2] 30. 47). Nach Becquerel phosphorescirt es, aus reinem $SrCO_3$ dargestellt, schwach grünlichblau, bei Anwesenheit von Na oder Li leuchtend grün. Zersetzt sich mit H_2O. Aus seiner Lsg. kryst. $Sr(OH)_2$, während $Sr(SH)_2$ gelöst bleibt. Beim Erhitzen mit S bildet es kein Polysulfid, wohl aber beim Kochen der Lsg. mit S. Bildungswärme Sr + S = 99200 cal. (Sabatier, A. ch. [5] **22**. 5).

Strontiumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffstrontium $Sr(SH)_2$ entsteht kryst. durch Sättigen einer $Sr(OH)_2$-Lsg. mit H_2S und Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 (Berzelius, P. **6**. 442); aus SrS und H_2S oder durch Zerlegung von SrS mit kochendem H_2O (H. Rose). Grosse, vierseitige Säulen, an der Luft nicht verwitternd, schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser und hinterlässt SrS, wird, mit H_2O gekocht, unter Entwickelung von H_2S zersetzt und hinterlässt $Sr(OH)_2$.

Strontiumtetrasulfid, Vierfach-Schwefelstrontium SrS_4. Durch Kochen von 5 Thln. SrS (1 Mol.) mit 4 Thln. S (3 At.) und H_2O entsteht eine Lsg., die nach dem Filtriren bei 16° oder 20 bis 25° im Vakuum verdunstet wird. Syrup, der bei 8° krystallin. erstarrt (Schöne. P. A. **117**. 58).

Beim Erhitzen des bei 15° entstehenden Syrups auf 100° entstehen gelbe, zerfliessliche, warzenartige Kryst. mit $2H_2O$. Bei niederer T. entsteht die Verbindung mit $6H_2O$, die in besonders gut ausgebildeten Kryst. durch Ueberschichten der Kryst. $SrS_4.2H_2O$ mit dem rothen Syrup bei 0° erhalten wird. Orangegelbe, durchsichtige, prismatische Kryst., zerfliesslich, schmelzen bei 25°, verlieren bei 100° 4 Mol. H_2O. SrS_4 wird durch Alk. aus wässeriger Lsg. gefällt. Die Lsg. bildet an der Luft Strontiumoxysulfid, dann S, $SrCO_3$ und SrS_2O_3.

Strontiumpentasulfid ist nur in Lsg. bekannt. Wenn man eine Lsg. von SrS_4 in H_2O kalt mit S sättigt, so enthält die Lsg. auf 1 At. Sr 5 At. S, doch findet beim Abdampfen Zersetzung statt (Berzelius, Schöne).

Strontiumoxysulfid. Durch langsame Oxydation von SrS_4 bei beschränktem Luftzutritt entsteht eine in rubinrothen, durchsichtigen Rhomboëdern krystallisirende Verbindung, die bereits von Gay-Lussac erhalten, aber als SrS_2 angesehen wurde. Nach Schöne ist diese Verbindung $SrO.SrS_4.12H_2O$, Geuther (A. **224**. 178) hält sie dagegen für eine Verbindung oder ein Gemenge von unterschwefligsaurem Strontium mit Strontiumdisulfid $SrS_2O_3 + 5H_2O.5SrS_2 + 6H_2O$.

Strontiumthiosulfat, Strontiumhyposulfit SrS_2O_3 entsteht durch Oxydation von SrS an der Luft in wässeriger Lsg. (Herschel). Man leitet SO_2 in eine Lsg. von SrS, bis Entfärbung erfolgt, und fällt das Filtr. mit Alk. (Grotthuss, Sch. 9. 334) oder dampft es ein (Gay-Lussac). Man fällt die heisse konz. Lsg. mit der berechneten Menge

$Na_2S_2O_3$ und lässt entweder kryst. oder fällt mit Alk. (Kessler, P. 74. 281).

Kryst. mit 1 oder 5 Mol. H_2O. Die 1 Mol. H_2O enthaltenden prismatischen Kryst. erhielt Kessler bei Tn. bis 50°. Die 5 Mol. H_2O enthaltenden Kryst. sind monoklin (Marignac, Recherch. 28) und sehr gross. Durch Fällen mit Alk. entstehen kleine, atlasglänzende Kryst. Verwittern an der Luft (Marignac im Gegensatz zu Gay-Lussac). Die Angabe von Gay-Lussac, dass bei 60° das Krystallwasser entweicht, wird von Rammelsberg (P. 56. 301; Chemische Abhandlungen S. 79) bestritten. Nach Letts entweichen 4 Mol. H_2O bei 100°, nach Rammelsberg sind noch bei 180° 6% H_2O enthalten. Der Glührückstand enthält neben SrS viel $SrSO_3$ und $SrSO_4$ (Rammelsberg). Löst sich in 6 Thln. kaltem H_2O (Gay-Lussac), in 4 Thln. von 13°, 1,75 Thln. von 100° (Herschel).

Strontiumsulfit $SrSO_3$ entsteht durch Fällung von $SrCl_2$ mit Na_2SO_3; durch Erhitzen von SrO in einer SO_2-Atm. auf 230 bis 290° (Birnbaum und Wittich, B. 1880. 651). Durch Fällung als wasserfreies Pulver, durch Verdunsten der Lsg. dieses Niederschlages in wässeriger SO_2 als wasserfreie krystallin. Körner oder flache, rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung (Rammelsberg, P. 67. 249). Oxydirt sich an der Luft langsam zu $SrSO_4$ (Muspratt, A. 50. 472). Beim Glühen entsteht ein Gemisch von SrS und $SrSO_4$, das gelb bis gelbgrün fluorescirt (Forster, P. 133. 106).

Strontiumsulfat, Normales Strontiumsulfat $SrSO_4$; MG. 193,12; 100 Thle. enthalten 53,47 SrO, 46,53 SO_3; kommt in der Natur als Cölestin, in isomorpher Mischung mit $BaSO_4$ als Barytocölestin vor, findet sich gelöst in Wasser und kommt aus diesem in den Kesselstein der Dampfmaschinen. Bloxam fand in einem Kesselstein 1,54% (Bloxam, Ch. 49. 3). Wird erhalten durch Fällung eines in H_2O gelösten Sr-Salzes mit H_2SO_4 oder durch Zusammenschmelzen von K_2SO_4 mit überschüssigem $SrCl_2$ als Kryst. (Manross, A. 82. 350).

Cölestin bildet rhombische Kryst. SG. 3,89, 3,86 (Mohs), 3,953 und 3,97 (Breithaupt), 3,96 (Beudant), 3,962 bei 0° (Kopp), des künstlichen 3,927 (Manross). Das gefällte Salz ist weiss, je nach den Bedingungen seiner Entstehung amorph oder krystallin. SG. 3,59 (Karsten), 3,77 (Filhol), 3,707 (Schröder). Beim mehrfachen Erhitzen mit überschüssiger, mit dem doppelten Vol. H_2O verd. HCl im zusammengeschmolzenen Rohr auf 150° erhält man einige Millimeter lange Kryst. von Cölestin (Bourgeois, C. r. 105. 1072). In H_2O schwerlösl. Löst sich in 6895 Thln. kaltem H_2O, 9638 Thln. von 100° (Fresenius). In schwefelsäurehaltigem H_2O noch schwerer lösl., 1 Thl. in 11000 bis 12000 Thln. Lösl. in HCl, HNO_3, Essigsäure. 1 Thl. frisch gefälltes $SrSO_4$ löst sich in 433 Thln. HNO_3 (von 8,4%), 474 Thln. HCl (von 8,5%), 7843 Thln. Essigsäure (von 15,6%) (Fresenius). Nach 24stündiger Behandlung bei 20°, unter Abzug der Löslichkeit in H_2O, ergibt sich (n Verdünnungsgrad = Zahl der Kubikcentimeter verd. Säure, welche ein Milligrammäquivalent enthalten)

n	Salzsäure	Salpeter-säure	Monochlor-essigsäure	Ameisen-säure
0,2	0,29	0,73	—	—
0,5	0,96	1,46	—	—
1	1,72	2,01	0,104	0,080
2	2.20	2,44	0,133	—
10	3,25	3,22	—	—

(Ostwald und Banthisch, J. pr. [2] 29. 52).

1 g $SrSO_4$ braucht 1256 g H_2SO_4 von 91% zur Lsg. (Varenne und Pauleau, C. r. 93. 1016). Lösl. in Metaphosphorsäure, welche die Fällung $SrSO_4$ zu verhindern vermag. 100 Thle. konz. H_2SO_4 lösen 2,2 Thle. $SrSO_4$ (Liès Bodart und Jacquemin, C. r. 46. 1206), 100 Thle. rauchender H_2SO_4 lösen 9,77 Thle. $SrSO_4$ (Struve, Fr. 9. 34), kochende H_2SO_4 löst 15% $SrSO_4$ (Schultz, P. A. 133. 147). Lösl. in Alkalichloriden (Virek, C. 1862. 402). Prozentgehalt des in geschmolzenem $NaNO_3$ lösl. $SrSO_4$: 1,845 (Guthrie, Soc. 47. 94).

$SrSO_4$ schmilzt bei heftigem Glühen zu einer glasartigen alkalischen Masse. Reduzirbar durch Kohle, beim Glühen in der Bunsenschen Flamme, durch CO (Jacquemin, C. r. 46. 1164). Tauscht beim Glühen mit As_2O_5 die H_2SO_4 aus (Moretti, Schw. 9. 169), durch HCl bei Rothglut in $SrCl_2$ zu verwandeln (Boussingault, C. r. 78. 593). Durch Alkalikarbonate in wässeriger Lsg. vollständig zersetzbar: $SrSO_4 + K_2CO_3 = SrCO_3 + K_2SO_4$ (Rose). Zersetzt sich mit $BaCl_2$ vollständig innerhalb einiger Stunden, innerhalb 137 Minuten erfolgt bereits die Umwandlung von ca. 50% des $SrSO_4$ (Chroustchoff und Martinoff, C. r. 104. 571).

Strontiumkaliumsulfat $SrSO_4, K_2SO_4$ aus den Lsgn. beider Salze als weisses Krystallpulver, schmilzt zu einer zähen Masse (Rose. P. A. 93. 604).

Strontiumammoniumsulfat, in $(NH_4)_2SO_4$ unlösl. Krystallpulver (Rose, P. A. 110. 296).

Strontiumhydrosulfat, Saures Strontiumsulfat $Sr(HSO_4)_2$. Man löst $SrSO_4$ in konz. heisser H_2SO_4 und digerirt die Lsg. in der Wärme mit überschüssigem $SrSO_4$ oder K_2SO_4 (Schultz, P. 133. 147). Wasserfrei in Körnern krystallisirend, an feuchter Luft entstehen dagegen glänzende Blättchen mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt unter Zersetzung, wird durch H_2O zersetzt.

Strontiumpyrosulfat SrS_2O_7 entsteht durch Vereinigung von $SrSO_4$ mit SO_3 (Schulze, B. 1884. 2. 707).

Strontiumdithionat SrS_2O_6 entsteht aus MnS_2O_6 und $Sr(OH)_2$ oder SrS. Kryst. mit $4H_2O$ in hexagonalen vierseitigen Tafeln. Die Kryst. drehen das polarisirte Licht nach links (Pape, P. 139. 224; Béchat, Bl. [2] 20. 436), bestehen aus rechts- und linksdrehenden Theilen (Bodländer, Z. Kryst. 9. 309). Nach Brauns (J. Min. 1885. 1. 96) soll diese Anomalie von Beimengungen herrühren, was aber Wyrouboff (Bl. soc. min. 1885) bestreitet. Die Lsg. ist inaktiv. SG. 2,373 (Topsoë). Verwittert an der Luft nicht, verliert das H_2O bei 78° (Pape, P. A. 125. 513). In 4,5 Thln. H_2O von 16°, in 1,5 Thln. von 100° lösl., unlösl. in Alk. (Heeren, P. A. 7. 177), liefert beim Glühen $SrSO_4$.

Strontiumtetrathionat SrS_4O_6 wird dargestellt aus Tetrathionsäure. Man neutralisirt die wässerige Lsg. mit Strontiumacetat und fällt die Lsg. mit Alk. (Kessler, P. A. 74. 255). Entsteht auch durch Eintragen von J in eine Lsg. von Strontiumthiosulfat und Fällen mit Alk. (Kessler l. c.). Dünne, leicht zersetzliche Prismen mit 6 Mol. H_2O. In Alk. nicht unlösl., zerfällt in $SrSO_4$, S und SO_2.

Strontium und Stickstoff.

Strontiumhyponitrit $Sr(NO)_2$ aus untersalpetrigsaurem Silber und $SrCl_2$ bei Gegenwart von wenig HNO_3 und Zusatz von NH_3. Kleine Kryst., mit $5H_2O$, wird bei 100° wasserfrei, bildet mit 30% Essigsäure feine, weisse, lösl. Nadeln von $Sr(NO)_2.Sr(C_2H_3O_2)_2.2C_2H_4O_2.3H_2O$.

Strontiumnitrit $Sr(NO_2)_2$ wird dargestellt durch Glühen von $Sr(NO_3)_2$, Auslaugen und Verdampfen, wobei die Kryst. von unzersetztem $Sr(NO_3)_2$ entfernt werden (Fischer, P. A. 74. 115). Vortheilhafter reduzirt man mit Bleischwamm (Hampe, A. 125. 340); ferner aus $AgNO_3$ und $SrCl_2$. Wasserfreie, hygroskopische Nadeln (Lang, P. A. 118. 287). Bei 90° verdunstet liefert die Lsg. nicht verwitternde Octaëder mit 1 Mol. H_2O. Das wasserfreie Salz ist in H_2O llösl., in Alk. wlösl. (Lang). Das wasserhaltige Salz ist in 90%igem Alk. llösl., in absolutem schwer lösl. (Hampe).

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$; MG. 211,08; 100 Thle. enthalten 48,92 SrO, 51,08 N_2O_5; entsteht aus $SrCO_3$ und HN_3O. In der Technik wird eine Lsg. von $SrCl_2$, $BaCl_2$ etc. mit ges. heisser NaCl-Lsg. versetzt. Aus der angereicherten Lsg. kryst. beim Abkühlen $BaCl_2$ aus. Die kaltges. Lsg. derselben wird mit dem doppelten Volumen HCl, SG. 1,1, versetzt. Es kryst. $BaCl_2$ aus. Aus der Mutterlauge, welche $SrCl_2$ enthält, wird HCl abdest. und aus dem Rückstand mittelst $NaNO_3$ das $Sr(NO_3)_2$ gewonnen (Muck, D.R.P. Nr. 23372; B. 1883. 2324).

Kryst. wasserfrei in Octaëdern und Würfeloctaëdern beim Konzentriren der Lsg. in der Wärme. SG. 2,89 (Karsten), 2,857 (Filhol), 2,962 (bezogen auf H_2O von 3,9°, Schröder), 2,98 bei 16° (Favre und Valson). Kryst. mit $4H_2O$ in der Kälte in monoklinen Kryst. (Sénarmont, A. ch. [3] 41. 326; Laurent, A. ch. [3] 36. 352), nach Cooper und Kirwan mit 5 Mol. H_2O. SG. 2,249 bei 15,5° (Favre und Valson), 2,113 (Filhol). Verliert an der Luft H_2O, vollständig bei 100° (Brooke, Souchay und Lenssen). Schmilzt im Krystallwasser unter Zurücklassung des wasserfreien Salzes (Ordway, Sill. Am. J. [2] 27. 14), das aber nicht ohne Zersetzung schmelzbar ist. Schmilzt mit einem gleichen Gewicht eines Gemenges von KNO_3 und $NaNO_3$ nach gleichen Gewichten unter geringer Entwickelung von O (Mauméne, C. r. 97. 45, 1215). 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 39,5, bei 100° 101,1 (Mulder), bei 0° 40,16 (Poggiale), 43,1, bei 100° 106,5 Thle. (Kremers, P. 92. 499), 119,25 (Poggiale). Wasserfreies löst sich in 5 Thln. kaltem H_2O, 0,5 Thln. H_2O von 100°. Nach Mulder (Scheik. Verh. 1864. 114) lösen 100 Thle. H_2O bei

5°	47,3	40°	91,3	90°	99
10	54,9	50	92,6	100	101,1
20	70,8	60	94,0	105	102,3
30	87,6	70	95,6	107,9	102,9
31,3	90,0	80	97,2		

SG. bei 19,5° und einem Gehalte an

5 Proz. $Sr(NO_3)_2$	1,041	25 Proz. $Sr(NO_3)_2$	1,235
10 " "	1,085	29 " "	1,292
15 " "	1,131	35 " "	1,354
20 " "	1,181	40 " "	1,422

(Gerlach, Fr. 8. 286).

Ges. Lsg. mit 113 Thln. $Sr(NO_3)_2$ auf 100 Thle. H_2O siedet bei 107,5 bis 108° (Kremers), 106,8° (Griffith), 107,9° (Mulder). In Salpetersäuremonohydrat unlösl. (Schultz, W. J. [2] **5**. 531). Lösl. in 8500 Thln. absoluten Alk., in 60000 Thln. gleicher Volumina Alk. und Ae. (H. Rose, P. **110**. 296). Relative Dampfspannung 0,61 bei 12,4° (Müller-Erzbach, P. [2] **27**. 263). $Sr(NO_3)_2$ wird in der Feuerwerkerei zu Rothfeuer benutzt.

Strontium und Phosphor.

Strontiumphosphoret, Phosphorstrontium wird wie Calciumphosphoret erhalten und hat analoge Eigenschaften.

Strontiumhypophosphit $Sr(H_2PO_2)_2$ aus $SrCO_3$ und unterphosphoriger Säure, entsteht auch beim Kochen von $Sr(OH)_2$ mit P. Luftbeständige Blättchen, llösl. in H_2O, zersetzt sich beim Erhitzen nach: $7Sr(H_2PO_2)_2 = Sr(PO_3)_2 + 3Sr_2P_2O_7 + 6PH_3 + 4H_2 + H_2O$ (Wurtz, A. **58**. 52 Rammelsberg, J. **1872**. 208).

Strontiumphosphit $SrHPO_3$ entsteht durch Versetzen der Lsg. von PCl_3 in H_2O mit $SrCl_2$ und etwas NH_3 (Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 136); krystallin., enthält 1 Mol. H_2O, ist in H_2O schwerlösl., zersetzt sich beim Kochen mit H_2O unter Abscheidung eines basischen Salzes, während ein saures, sehr llösl. in Lsg. bleibt (Dulong). Beim Glühen des wasserfreien Salzes tritt ein wenig selbstentzündlicher PH_3 neben H auf. Liefert beim Glühen $Sr_2P_2O_7$ und SrP (Rammelsberg, H. Rose, P. **9**. 27).

Strontiumorthophosphate. Tristrontiumphosphat $Sr_3(PO_4)_2$ wird aus ammoniakalischem $SrCl_2$ und Na_2HPO_4 erhalten. Unlösl. in H_2O, lösl. in H_3PO_4-Lsg., zersetzlich beim Kochen mit H_2O. Liefert mit HCl gekocht $SrCl_2$ (Erlenmeyer, N. J. Pharm. **7**. 225). Neutralisationswärme 75400 cal. für amorphes Salz, 97400 cal. für kryst. Salz (Berthelot, C. r. **103**. 911). Aus der Lsg. in H_3PO_4 scheidet sich beim Erwärmen ein unlösl. Salz ab.

Distrontiumphosphat $SrHPO_4$ entsteht aus $SrCl_2$ oder $Sr(NO_3)_2$ und Na_2HPO_4 (Skey, Ch. N. **22**. 61). Die Reaktion zeigt drei deutlich unterschiedene Phasen. Zuerst bildet sich eine Mischung von Di- und Tristrontiumphosphat, dann wandelt sich das kolloidale in das

st. **Trimetallphosphat,** schliesslich wirkt letzteres auf das Monometall-sphat (Joly, C. r. **103.** 1129). Auch aus $SrCO_3$ und Na_2HPO_4 dar-lbar. Weisses Pulver, unlösl. in H_2O (Vauquelin), lösl. in HCl, O_3, H_3PO_4, in NH_4Cl, NH_4NO_3 und bernsteinsaurem Ammoniak, aus durch NH_3 vollständig fällbar. Wird durch KOH nicht zersetzt rzelius), zersetzlich durch Na_2CO_3 (Malaguti, A. ch. [3] **51.** 346).

Strontiumkaliumorthophosphat $SrKPO_4$ entsteht beim Glühen von ontiumpyrophosphat mit K_2CO_3; Krystallpulver (Ouvrard, C. r. 5. 1599; Rose, P. A. **77.** 293).

Strontiumnatriumorthophosphat $SrNaPO_4$, weisses Krystallpulver uvrard, Rose).

Strontiumpyrophosphat $Sr_2P_2O_7$ wird erhalten aus $SrHPO_4$ durch ihen oder aus $Sr(NO_3)_2$ und Na_3PO_4 (Schwarzenberg, A. **65.** 144). norphes oder krystallin. Pulver mit 1 Mol. H_2O krystallisirend, theil-ise in H_2O lösl., lösl. in HCl, HNO_3, unlösl. in $Na_4P_2O_7$ und Essigsäure.

Strontiumkaliumpyrophosphat $SrK_2P_2O_7$ entsteht beim Schmelzen Kaliummeta- oder -pyrophosphat mit SrO und KCl; hexagonale ttchen, unlösl. in H_2O (Ouvrard).

Strontiumnatriumpyrophosphat aus einer kochenden Lsg. von Na-mpyrophosphat mit $SrCl_2$ erhalten; amorph, in H_2O etwas lösl. re, P. A. **75.** 166).

Strontiummetaphosphat $Sr(PO_3)_2$ wird wie das Ba-Salz erhalten ddrell, A. **61.** 61); weisses Pulver, unlösl. in H_2O und Säuren.

Strontiumnatriumtrimetaphosphat $SrNa(PO_3)_3$ entsteht beim Ver-sten einer konz. Lsg. von 3 Thln. Natriumtrimetaphosphat und 1 Thl. unterhalb 25°; dünne, schiefe Säulen mit $3H_2O$ (Lindbom).

Strontium und Arsen.

Strontiumarsenit $Sr(AsO_2)_2$ aus Sr-Salz und Ammoniumarsenit, alich llösl. Krystallpulver mit $4H_2O$.

Strontiumarseniat wird aus neutralem Natriumarseniat durch $SrCl_2$ illt (Kotschoubey, J. pr. **40.** 247). Nach Kotschoubey enthält $3H_2O$ und gibt mit heissem H_2O ein basisches Salz $5SrO.2As_2O_5$. lkowski (J. pr. **104.** 148) fand, dass durch Wechselzersetzung $SrCl_2$ und arsensaurem Natron stets $(2SrO.Na_2O).As_2O_5$ entsteht. m Kochen dieses Salzes mit H_2O entsteht dagegen $2SrO.As_2O_5$.

Natriumstrontiumarseniat $NaSrAsO_4 + 18H_2O$ entsteht aus einer g. von Dinatriumarseniat (1 Mol. in 6 l) und einer Lsg. von $SrCl_2$ Mol. in 1 l) beim freiwilligen Krystallisiren. Beim Reiben entsteht $NaAsO_4 + 9H_2O$ (Joly, C. r. **104.** 905).

Strontiumpyroarseniat $Sr_2As_2O_7$ entsteht aus geschmolzenem Kalium-taarseniat und SrO. Beim Ausziehen mit wasserfreiem Glycerin und tfernen des letzteren mit absolutem Alk. erhält man orthorhombische ismen (Lefèvre, C. r. **108.** 1058).

Strontiumsulfoarsenite. Die mit sulfarseniger Säure ges. Lsg. von $(SH)_2$ gibt einen orangegelben, in H_2O unvollkommen lösl. Körper

$2(SrS.As_2S_3) + 5H_2O$. Wird die mit As_2S_3 genau ges. Lsg. von $Sr(SH)_2$ mit der ihrem Gehalte gleichen Menge von $Sr(SH)_2$ versetzt, so entsteht $2SrS.As_2S_3 + 15H_2O$. Dasselbe Salz kryst. auch aus einer Lsg., die 3 Aeq. SrS auf jedes Aeq. As_2S_3 enthält (Nilson, J. pr. [2] **14.** 52).

Strontium und Kohlenstoff.

Kohlenstoffstrontium, Acetylenstrontium SrC_2 wird (Moissan, C. r. **118.** 683) aus einer Mischung von 120 g SrO und 30 g Zuckerkohle oder 150 g $SrCO_3$ und 50 g Zuckerkohle durch Einwirkung eines elektrischen Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. erhalten. Schwarze Masse von goldigem Bruch, SG. 3,19. Liefert mit H_2O Acetylen, ebenso mit Säuren. Im Cl-Strom tritt bei 197°, im Br-Dampf bei 174°, im J-Dampf bei 182° Entzündung ein. O und S reagiren bei höherer T., N, Si und B nicht auf SrC_2.

Strontiumkarbonat $SrCO_3$; MG. 147,15; 100 Thle. enthalten 70,17 SrO, 29,83 CO_2; kommt als Strontianit in der Natur vor.

Darstellung. 1. Aus $SrCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$. — 2. Man kocht $Sr(SH)_2$ mit äquivalenten Mengen $MgCl_2$ bis zum vollständigen Entweichen von H_2S unter Einleitung von CO_2. Als CO_2-Quelle kann man auch die O-freien Feuerungsgase benutzen (Claus, D.R.P. Nr. 27159; D. **253.** 82). — 3. Cölestin wird nach Entfernung von Fe und Al mit H_2SO_4 mit einer Lsg. von Na_2SO_4 und Na_2CO_3 gekocht und das Gemisch von $SrSO_4$ und $SrCO_3$ mit überschüssigem Na_2CO_3 im Ofen erh. Zur Reinigung wird die Schmelze mit H_2O ausgelaugt (Urquhart und Rowell, D.R.P. Nr. 26241; D. **252.** 332). — Möglichst fein gepulvertes $SrSO_4$ wird in einem besonderen Apparat mit $(NH_4)_2CO_3$ behandelt (Mebus und Decastro, D. **257.** 199). — 5. Cölestin wird mit $CaCl_2$, C und Fe in das Chlorid übergeführt und dieses durch ein Gemenge von NH_3 und CO_2 in $SrCO_3$ übergeführt (Lieber, D.R.P. Nr. 22364; D. **250.** 69). — 6. Man lässt Harnstoff auf die gegen 140° erh. verd. Lsg. einwirken (Bourgeois, Bl. [2] **47.** 81). — 7. Beim Erhitzen von SrO im CO_2-Gas auf 520° bildet sich $SrCO_3$, unter Erhöhung der T. auf 1051° (Raoult, C. r. **92.** 1110).

Eigenschaften. Strontianit bildet rhombische Kryst., die hexagonalen Pyramiden gleichen. SG. 3,4 bis 3,7. Gefälltes $SrCO_3$ ist ein weisses Pulver, SG. 3,62 (Schröder). Kann durch Erhitzen mit NH_4Cl- oder NH_4CO_3-Lsg. auf 150 bis 180° in kurzen, rhombischen Prismen erhalten werden (Bourgeois). In H_2O schwerlösl. 1 l H_2O löst 10 mg (Bineau), 55,4 (Fresenius), 80 mg (Kremers). NH_3-haltiges H_2O löst nur $^1/_{56500}$ (Fresenius). NH_4Cl, NH_4NO_3, CO_2 vergrössern die Löslichkeit. Gibt beim Kochen mit NH_4Cl $SrCl_2$. Schmilzt bei 226° Wedgw. (Saussure), zersetzt sich bei 820° (Le Chatelier, P. A. [2] Beibl. **11.** 351). Verliert bei 1100° CO_2 nur langsam (Conroy, B. **24.** Ref. 350), schneller und vollständig bei Weissglut (Schaffgotsch, P. A. **113.** 615), viel leichter im Wasserdampfstrom (Gay-Lussac, Thénard). Löslichkeit in geschmolzenem $NaNO_3$ in Proz. 0,69 (Guthrie, Soc. **47.** 94).

Strontiumnatriumkarbonat, durch Zusammenschmelzen der Salze rhalten; steinige Masse, verliert selbst bei Weissglut keine CO_2 Berthier, A. ch. 38. 247).

Strontiumcyanid, Cyanstrontium $Sr(CN)_2$ entsteht aus $Sr(OH)_2$ ınd HCN, aus Ferrocyanstrontium durch Glühen (Schultz, J. pr. 68. 257). Zersetzlich durch CO_2.

Strontiumrhodanid, Rhodanstrontium $Sr(CNS)_2$ entsteht aus $SrCO_3$ und HCNS oder aus NH_4CNS und $Ba(OH)_2$ (Meitzendorff, P. A. 56. 63). Sehr leicht in H_2O lösl. Kryst. mit $3H_2O$.

Strontium und Silicium.

Strontiumsilikat wird aus Alkalisilikaten mit Strontiumsalzen amorph erhalten. Findet sich in einigen Mineralien. Brewsterit enthält neben Baryumsilikat vorwiegend Strontiumsilikat $Al_2O_3.3SiO_2 +$ rO $.3SiO_2 + 5H_2O$.

Kieselfluorstrontium $SrSiFl_6 + 2H_2O$ entsteht durch Auflösen von CO_3 in überschüssiger Kieselflusssäure, Abdampfen, Entfernen der sgeschiedenen SiO_2 und Verdunsten der Lsg. Büschelförmige, monone Kryst.; SG. 2,988 bis 2,999. Durch H_2O zersetzlich, löst sich zersetzt in H_2O, das 2,5 bis 4% H_2SiFl_6 enthält. Durch Säuren, ch Oxalsäure wird es vollständig zersetzt. Lösl. in Alk. (Stolba, - C. 1880. 259), lösl. in 31,06 Thln. H_2O bei 15°. Lösl. bei 15° in

Thln.	Lösungsgemisch				
	H_2O	Alk.	20%ige HCl	3,7%ige Kieselsäure	H_2SiFl_6
1 529	1	1	—	—	—
1 47,4	3	1	—	—	—
82,93	74	25	0,9	—	—
50,9	70,8	25	4,2	—	—
82,97	73	25	0,9	1,1	—
55	77,95	20	0,9	1,15	—
7,3	100	—	2,14	—	2,85

esenius, Fr. 29. 146).

Strontium und Kalium, Natrium.

Strontiankali. 100 Thle. geschmolzenes KOH lösen 30 Thle. O; die Schmelze absorbirt O und löst dann Pb, Cu, Ag, Pt, Fe, Sb, 1 (Meunier, C. r. 60. 557).

Strontiannatron. NaOH löst weniger SrO, bildet aber eine ähnche Schmelze.

Schellbach.

Baryum.

Ba; AG. 136,86; W. 2.

Geschichtliches. Die älteren Chemiker unterschieden den Kall und die Magnesia als Terrae absorbentes (sc. acidum carbonicum) von den eigentlichen Erden. Scheele (Opusc. 2. 262) erkannte 177 den Baryt als eine eigenthümliche Erde, deren Vorkommen schon frühe unabhängig von Scheele Gahn erkannt, aber nicht veröffentlicht hatte. Bergmann hatte den Baryt als Terra ponderosa bezeichne Guyton de Morveau führte 1779 den Namen „barote" ein, 181 wollte Clark den Namen Baryum durch Plutonium ersetzen. 180 stellte Davy das Metall dar.

Vorkommen. Weder das Metall, noch das Oxyd resp. Hydroxy können auf der Erdoberfläche vorkommen, da das Metall sich äusser leicht oxydirt und das Oxyd, eine starke Basis, sich leicht mit Säure verbindet. Von den in der Natur vorkommenden Ba-Verbindunge ist die wichtigste Baryumsulfat $BaSO_4$, Schwerspath (und Allo morphit). Seltener sind: $BaCO_3$, Witherit, Barytocölestin, ein isomorphe Mischung von $SrSO_4$ und $BaSO_4$, Barytocalcit und Alstoni $BaCO_3, CaCO_3$ und isomorphe Gemische der beiden Salze $BaCO_3$ un $CaCO_3$, die als Neotyp bezeichnet werden. Das Nitrat kommt al Barytsalpeter, das Phosphat mit $BaCl_2$ als Barytapatit $3Ba_3(PO_4)_2.BaCl_2$ vor. Ausserdem findet sich Ba im Psilomelar $BaO, 4MnO_2$, als Silikat im Harmotom, Hyalophan, Brewsterit Barytglimmer, häufig in Feldspathen (Barytfeldspath), auch in Kalksteinen, Sandsteinen, Basalt, Porphyr, Melaphyr, in Mineralwässern im Meerwasser, in Schalen von Seethieren und in Pflanzenaschen.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2$ mit Elektroden aus Kohle oder Fe-Drähten (Matthiessen, A. 93. 277). — 2. Durch Elektrolyse von mit HCl-haltigem H_2O angefeuchteten $BaCl_2$ bei 100° (Bunsen, P. 91. 619). — 3. Man stellt aus einer Mischung von $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $BaCO_3$ un $BaSO_4$ mit H_2O eine Schale her, die mit Hg, dem vortheilhaft Hg(beigemengt ist, gefüllt wird. Die Schale steht auf einem die positiv Elektrode darstellenden Pt-Blech. Das erhaltene Amalgam wird in eine

indifferenten Atm. dest., um das Hg zu entfernen (Davy, Phil. Trans. **1808**. 354). — 4. Ges. wässerige Lsg. von $BaCl_2$ wird mit Natriumamalgam auf 93° erw., die Flüss. wird abgegossen, der Rückstand mit $BaCl_2$-Lsg. von Neuem erw., mit kaltem H_2O digerirt und nach dem Trocknen durch Pressen von überschüssigem Hg befreit. Aus dem so gewonnenen krystallinischen Amalgam wird durch Dest. mit indifferenten Kohlenwasserstoffen das Hg entfernt (Crookes, Ch. N. 6. 194). Auch Glühen von $BaCl_2$ im K-Dampf liefert Ba (Clarke, Kern, Ch. N. **31**. 244).

Eigenschaften. Gelbes Pulver, dichter als H_2SO_4 (Donath), oxydirt sich leicht an der Luft und unter lebhafter Entwickelung von H in H_2O, schmilzt schwerer als Gusseisen und zersetzt dabei Glas. Verbrennt nach Davy mit röthlichem, nach Clarke mit grünlichem Licht. Refraktionsäquivalent berechnet für Strahl von unendlicher Wellenlänge 15,40 (Kannonikow, B. **1884**. 157). Spectrum: Am charakteristischsten sind die grünen Linien Ba_α, Ba_β, Ba_γ. Durchmesser des Moleküls: 0,5Ba 138 (Jäger, M. 8. 498).

AG. 137,28 (Pelouze, A. **56**. 502), 136,26 (Struve, A. **80**. 203), 137,58 (Andrews, A. **107**. 165), 137,166, $O = 16$ (Marignac, A. **113**. 20), 137,0, $O = 16$ (Dumas, A. ch. [3] 55. 137), 137,439, $H = 1,007$ (Richards, Z. anorg. Ch. 6. 89). Meyer und Seubert berechneten das AG. zu 136,86. Ba ist zweiwerthig.

Baryum und Sauerstoff.

Baryummonoxyd.

Baryumoxyd, Baryt, Baryterde, Aetzbaryt.

BaO; MG. 152,82; 100 Thle. enthalten 89,56 Ba, 10,44 O.

Bildung und Darstellung. 1. Aus Ba und O. Ba-Metall oxydirt sich an der Luft fast augenblicklich, indem es sich mit einer weissen Rinde von BaO überzieht (Davy). — 2. Durch Glühen von $Ba(NO_3)_2$. Beim Glühen von $Ba(NO_3)_2$ bleibt reines BaO zurück. Nach Rammelsberg (Chemische Abhandlungen S. 73) besitzt dieser Rückstand die Zusammensetzung $Ba_3O_4 = 2BaO + BaO_2$ oder $BaO + Ba_2O_3$. Zur Vermeidung des Aufblasens setzt man 1 bis 2 Thle. $BaSO_4$ hinzu (Mohr, A. [3] 30. 23). Man erh. das trockene Salz im gut bedeckten Porzellantiegel Anfangs mässig, dann sehr stark, aber nicht zu lange (Brügelmann, P. A. [2] 2. 400; 4. 277). — 3. Aus BaS und CuO, ZnO (Stahlschmidt, P. A. **128**. 467; Asselin, Polyt. Centr. **1855**. 58; Müller, J. pr. **82**. 52). — 4. Durch Reduktion von $BaCO_3$ mit Kohle, entweder im Kohlenfeuer (Abich) oder unter Zusatz von Kohle (Pettier, Lunge, D. **202**. 76; Scheurer-Kestner, Mulhous. Bull. **36**. 448; Rivière, Mulhous. Bull. **36**. 438). — 5. Aus $Ba(JO_3)_2$ durch Glühen. — 6. Aus $BaO, Ba(OH)_2$ durch Mg (Winkler, B. **1890**. 126).

Eigenschaften. Kryst. in Würfeln, SG. 5,722 (Brügelmann). Amorph, SG. 4,0 (Fourcroy), 4,73 (Karsten), 5,456 (Filhol). Lösl. in H_2O, Säuren. Verbindet sich mit Alk. und Zucker. Bildungswärme 130380 cal. Lösungswärme Ba,Aq 34520 cal. (Thomsen, B. 1883. 2613), 27880 cal. (Berthelot).

Anwendung. Zur Darstellung von O.

Baryumhydroxyd.

Baryumoxydhydrat, Barythydrat, Aetzbaryt.

$Ba(OH)_2$; MG. 170,78; 100 Thle. enthalten 80,14 Ba, 18,69 O, 1,17 H.

Bildung und Darstellung. 1. BaO vereinigt sich mit H_2O unter ausserordentlich starker Wärmeentwickelung und liefert pulverförmiges $Ba(OH)_2$ (Döbereiner, Schw. 6. 367). Die Verbindung des BaO mit H_2O erfolgt langsamer und weniger heftig, wenn die T. bei der Darstellung des BaO sehr hoch war (H. Rose, P. A. 86. 283). — 2. Auf der Bildung des $Ba(OH)_2$ aus BaO und H_2O beruhen einige weitere Methoden zur Gewinnung einer wässerigen Lsg. des $Ba(OH)_2$. Man zieht z. B. den beim Glühen von $Ba(NO_3)_2$ oder einem Gemisch von $Ba(NO_3)_2$ und Schwerspath verbleibenden Rückstand mit H_2O aus (Mohr). Oder man kocht die Schmelze aus 8 Thln. $Ba(NO_3)_2$ und 3 Thln. Eisenfeilspähne mit H_2O aus (Artus). — 3. In siedende reine Natronlauge vom SG. 1,10 bis 1,15 trägt man die dem NaOH-Gehalte äquivalente Menge $Ba(NO_3)_2$ (oder $BaCl_2$) ein und filtr. schnell, nachdem noch einige Zeit erh. wurde. Das Filtr. lässt man unter Luftabschluss langsam erkalten, wobei sich kryst. $Ba(OH)_2$ abscheidet (Mohr, A. P. [2] 88. 38). 1 kg kryst. $BaCl_2$ wird in 2 l heissem H_2O gelöst, 1115 g Natronlauge von 33° Bé. (1,29 SG.) zugegeben, filtr. und zur Krystallisation gebracht (Erdmann, Anleitung z. Darsellung chem. Präp. S. 21). — 4. Aus Schwefelbaryum durch Zersetzung mit CuO (Vogel) oder mit ZnO (Müller, J. f. prakt. Ch. 82. 52; Stahlschmidt, D. 82. 30; Nicklès, W. J. 1869. 274). — 5. Einleiten von Wasserdampf durch das bis über den S. des Hydrates erh. Karbonat, dem zur Förderung der Reaktion Alkalihydroxyd zugesetzt werden kann (Leplay, D. 254. 436). — 6. Durch Auflösen von BaO in Methylalkohol und Trocknen der entstandenen Verbindung $2CH_3OH.BaO.2H_2O$ im Vakuum entsteht $BaO.2H_2O$ (de Forcrand, C. r. 103. 59). — 7. $BaSO_4$ wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Na_2SO_4 und Kohle oder einem anderen Reduktionsmittel im Ofen zu Sulfiden reduzirt. Durch Ausziehen der Schmelze mit H_2O erhält man die Hydrate. Das gebildete Natriumsulfid verhindert die Bildung von Baryumsulfid (Mactear, D. 262. 287, Patent). — 8. Man versetzt die Lsg. des Sulfides mit fein gepulvertem MnO_2 (Weldonschlamm, Manganhydroxyd) und leitet bei 38° Luft durch das Gemisch. 36% des Sulfids werden in Hydroxyd verwandelt, der Rest in unlösl. Hyposulfit. 33% des im Sulfid enthaltenen S werden frei aus-

geschieden und dem Manganhydroxyd beigemengt. Aus der Lsg. wird $Ba(OH)_2$ nach dem Eindampfen durch Krystallisiren erhalten (Pattinson, B. **1886**. 124, Patent).

Eigenschaften. Weisses Pulver, krystallin. Schmelze oder farblose tetragonale Kryst., isomorph mit dem kryst. $Sr(OH)_2$ (Rammelsberg, Kryst. Chem. 27). SG. des amorphen $Ba(OH)_2$ 4,495, der Kryst. 1,656 (Filhol, J. B. **1847/48**) und 2,188 (J. Ph. [3] **7**. 271). Kryst. mit 8 Mol. H_2O (Smith, Phil. Mag. **9**. 87; P. A. **39**. 196; Beckmann, J. pr. [2] **26**. 385, 474; Thomsen, B. **1883**. 2613). Nach anderen Angaben (H. Rose, Berthelot, C. r. **76**. 1109; Rosenstiehl und Rühlmann, Mulhous. Soc. Bull. **40**. 152; André, C. r. **93**. 58) kryst. $Ba(OH)_2$ mit 9 Mol. H_2O oder mit 7 Mol. (Filhol, J. Ph. [3] **7**. 271). Artus fand 16 Mol. H_2O (J. pr. **6**. 172). Die Kryst. verlieren bei gewöhnlicher T. über H_2SO_4 7 Mol. H_2O (Bloxam, Ch. Soc. Qu. **13**. 48; Beckmann a. a. O.), das 8. Mol. entweicht erst bei 75° (Beckmann). Es existirt also auch das Hydrat $Ba(OH)_2H_2O$ (de Forcrand, C. r. **103**. 39; Lescoeur). Amorphes $Ba(OH)_2$ schmilzt bei gelindem Glühen, kryst. bei 78,5° (Rosenstiehl und Rühlmann). Lösl. in H_2O zu einer farblosen, stark alkalischen Flüss. Barytwasser. 100 Thle. kaltes H_2O lösen 5, 100 Thle. kochendes 50 Thle. $Ba(OH)_2$ (Davy), 100 Thle. H_2O von 20° lösen die 3,45 BaO entsprechende Menge $Ba(OH)_2$ (Bineau, C. r. **41**. 509); 100 Thle. H_2O lösen bei 13° 2,86, bei 47° 13,3, bei 70° 17,9 BaO (Osann). 100 Thle. H_2O lösen bei

0°	1,5	Thle.	BaO	30°	5,0	Thle.	BaO	60°	18,76	Thle.	BaO
5	1,75	„	„	35	6,17	„	„	65	24,67	„	„
10	2,22	„	„	40	7,36	„	„	70	31,9	„	„
15	2,89	„	„	45	9,12	„	„	75	56,85	„	„
20	3,48	„	„	50	11,75	„	„	80	90,77	„	„
25	4,19	„	„	55	14,71	„	„				

Löst sich leichter bei Gegenwart von NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ (Karsten, Phil. Chem. **1843**. 178). Ist in Alk. sehr schwer lösl. Barytwasser wird durch Alk. gefällt. Gleiche Vol. Alk. und H_2O können noch nicht 4% $Ba(OH)_2$ lösen (Beckmann). Bildungswärme 28 O + H (Tommasi, C. r. **98**. 812). Wärmeentwickelung der Hydratwärme 22660 cal. (Thomsen), Berthelot's Werth 17620 cal. ist ungenau bestimmt. Elektrolytisches Leitvermögen:

Beob. Widerstand Ohm	T.	Verhältniss der Verdünnung	Verhältniss des Widerstandes	Dilutionskoeffizient
660	16,5	1 : 2,01	1 : 1,99	1,98
1280	16,8	1 : 2,01	1 : 2,06	2,05
2450	16,9			
5830	17,0	1 : 2,03	1 : 2,62	2,57
10400	16,7	1 : 2,04	1 : 2,30	2,25
14300	16,7			

(S. Arrhenius, Recherch. sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884). Elektrolyse (Menge des ausgeschiedenen O) Duter (C. r. **104**. 354).

Aus der Bestimmung der Dissociationsspannungen des Baryts in verschiedenen Graden seiner Hydratation folgt, dass bei 100° zwei vollkommen bestimmte Hydrate bestehen. Das Monohydrat $Ba(OH)_2$ zeigt die Spannung 0, das Dihydrat $Ba(OH)_2.H_2O$ die Spannung 45 mm. Das zweite Hydrat kann sich schon unter Rothglut in das Monohydrat verwandeln, im Vakuum schon bei 100°. Es scheint ausserdem noch ein H_2O-reicheres Hydrat mit mehr als 4,33 Mol. zu bestehen, das bei 100° theilweise zersetzbar ist. Bei 33° zeigen sich fünf Perioden: Eine Periode besitzt homogene Lsg. mit Spannungen, welche dem Tensionsmaximum des H_2O nahe kommen; eine zweite Periode zeigt eine mehr oder weniger reichliche Krystallbildung mit einer Spannung von 230 mm bei 72,50. Diese Periode beginnt, wenn das System die Zusammensetzung $BaO + 39H_2O$ besitzt, und endet bei $BaO + 9H_2O$. Die beobachtete Spannung ist die Maximaltension einer ges. Barytlsg. Ist das Produkt völlig in eine pulverförmige Masse von der Zusammensetzung $BaO + 9H_2O$ verwandelt, so sinkt die Tension schnell bis 160 mm bei 74°. Es liegt dann das Hydrat $BaO + 2H_2O$ vor. Diese dritte Periode entspricht dem kryst. Hydrat $Ba(OH)_2.8H_2O$. Eine vierte Periode mit der Tension 14 mm entspricht dem Hydrat $Ba(OH)_2.H_2O$. Die fünfte Periode mit der Tension 0 entspricht dem Hydrat $Ba(OH)_2$. Bei 75° existiren nur diese drei Hydrate als bestimmte, stabile Verbindung. Zwischen 13,5 und 100° zeigen diese Hydrate die folgenden Dissociationsspannungen:

t	$Ba(OH)_2.8H_2O$	Tension in Millimeter Quecksilber	
		$Ba(OH)_2.H_2O$	$Ba(OH)_2$
13,5°	4,5	weniger mehr als 1 mm	unmerkbar
20	5,6	„	„
35,5	20,5	„	„
58	84	„	„
70	174	„	„
74,5	213	„	„
77	213	14	„
100	520	45	sehr schwach

(Lescoeur, C. r. 96. 1578).

Das wasserreichste, über $Ba(OH)_2.H_2O$ getrocknete Hydrat soll die Zusammensetzung $BaO.8,5H_2O$ haben. Es soll durch Schmelzen bei Rothglut in das Hydrat $BaO.1,214H_2O$ übergehen. Ausserdem soll noch das Hydrat $BaO.2,83H_2O$ bestehen (Maumené, C. r. 46. 1730).

Dampfspannung. $Ba(OH_2)_2$ verliert zunächst 1 Mol. H_2O bei der Tension 0,88 bis 0,92, hierauf fünf bei der Tension 0,18 bis 0,22, das siebente bei 0,10 bis 0,12 (Müller-Erzbach, P. A. [2] 23. 623; B. 1886. 127). Dampfspannung von $Ba(OH)_2.8H_2O = 11$ -, $Ba(OH)_2.3$ bis $7H_2O$ 2,46 mm, $Ba(OH)_2.2H_2O$ 1,3 mm, $Ba(OH)_2.H_2O$ = 0 mm bei 15° (A. W. 1887. 1628).

Verwitterung: $\frac{1}{2}Ba(OH)_2.H_2O$ bei 20° Φ (Dissociationsspannung in Millimeter) 4,2 (Lescoeur, C. r. 103. 1260).

Lösungswärme. $Ba(OH)_2.H_2O$ bei 12° + 4,34 cal. (de Forcrand).

Bildungswärme. $\frac{BaO}{2}$ (fest) + H_2O (flüss.) = $\frac{BaO}{2}.H_2O$ + 9,66 cal.; $\frac{BaO}{2}$ (fest) + H_2O (fest) = $\frac{BaO}{2}.H_2O$ (fest) + 8,23 cal.; $\frac{BaO}{2}$ OH (fest) + $\frac{H_2O}{2}$ (flüss.) = $\frac{BaO}{2}.H_2O$ (fest) + 0,76 cal.; - OH (fest) + $\frac{H_2O}{2}$ (fest) = $\frac{BaO}{2}.H_2O$ (fest) + 0,04 cal. (de Forcrand).

$Ba(OH)_2$ ist eine starke Base, reagirt gegen Curcuma stärker als , zieht CO_2 an der Luft an. Trockene CO_2 wirkt jedoch auf wasser- $Ba(OH)_2$ noch nicht bei 120° ein, erst beim Erhitzen bis zum en erfolgt vollständige Umwandlung in $BaCO_3$ (Beckmann). Wasser- CO_2 verbindet sich weder mit $Ba(OH)_2$ noch mit $Ba(OH)_2.H_2O$. grösserem H_2O-Gehalte wird der Ueberschuss an H_2O bei Tn. 100° nur durch Wärmeeinwirkung frei und wirkt feuchte CO_2 las Hydrat unter Bildung von $BaCO_3$. Die Menge desselben ist so grösser, je grösser der H_2O-Gehalt des Hydrats ist. Eine titative Umwandlung des Hydrats in $BaCO_3$ ist nicht möglich eibler, B. 1886. 1973). Reduktion durch Mg siehe Winkler .890. 127). Die Lsg. zieht leicht CO_2 aus der Luft an. Ver- erst beim anhaltenden Glühen im H-Strom H_2O und verwandelt vollständig in BaO (Beckmann), im Luftstrom in BaO_2 (Boussault). Phosphoroxychlorid wirkt unter Abspaltung von HCl und ing von Baryumphosphat schon bei gewöhnlicher T. ein, ohne s alles $Ba(OH)_2$ in das Phosphat überzuführen (Geuther, A. 123. Barytwasser wirkt bei gewöhnlicher T. wenig auf CS_2 ein, bei rer T. (100°) in einer indifferenten Atm. nach: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 =$ $)_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$ (Chancel und Parmentier, C. r. 99. 892).

Konstitution. $(\{[Ba(OH)_2.H_2O]H_2O\}.5H_2O).H_2O$ (Müller-bach, P. A. [2] 27. 623; B. 1886. 127) nach Verhalten der pfspannung (s. o.).

$Ba(OH)_2$ bildet mit Säuren die Baryumsalze. Diese sind farb- wenn die Säure ungefärbt ist. Aus konz. Lsgn. fällen Aetzalkalien ses $Ba(OH)_2$; NH_3 gibt keinen Niederschlag. Kohlensaure Alkalien ı Ba vollständig als $BaCO_3$, das in NH_4Cl etwas lösl. ist. H_2SO_4 Sulfate fällen Ba auch aus den verdünntesten Lsgn. vollständig $BaSO_4$. Auch Lsgn. von $CaSO_4$ und $SrSO_4$ fällen Ba-Salze. Kieselwasserstoffsäure fällt aus konz. Lsgn. sofort, aus verd. nach einiger einen weissen, krystallin. Niederschlag, der in verd. HCl unlösl. Kaliumdichromat erzeugt einen rothgelben Niederschlag, der in en lösl. ist. Phosphorsaure Alkalien, auch Arseniate und Borate n aus neutralen Lsgn. weisse, in Säuren lösl. Niederschläge. Oxal- und Oxalate fällen stark verd. Lsgn. nicht. Ferrocyankalium ıgt in konz. Lsg. sofort, in verd. nach einiger Zeit Ausscheidung weissem Ferrocyankaliumbaryum. Die flüchtigen Ba-Salze färben

die nicht leuchtende Flamme gelbgrün. Alle Ba-Salze, die in H_2O oder verd. Säuren lösl. sind, wirken giftig. Unterscheidung der Ba-, Sr-, Ca-Verbindungen durch die Färbung der nicht leuchtenden Flamme und das Spectrum, durch das Verhalten gegen Kaliumdichromat, Kieselfluorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Sulfate. $BaCl_2$ ist in absolutem Alk. weit weniger lösl. als $SrCl_2$ und $CaCl_2$.

Verwendung. Zu analytischen Zwecken (CO_2-Bestimmung), Abscheidung des Zuckers aus Melassen, Darstellung von Alkalien aus den Sulfaten, Abscheidung von Essigsäure aus Holzessig.

Baryumsuperoxyd.

BaO_2; MG. 168,78; 100 Thle. enthalten 81,09 Ba, 18,91 O.

Bildung und Darstellung. 1. Beim Ueberleiten von O oder CO_2-freier Luft über schwach glühendes BaO findet Absorption von BaO_2 statt (Thénard, A. ch. 8. 308; Rammelsberg, P. A. 44. 588). Es ist vortheilhaft, wenn die Gase nicht ganz trocken sind (Boussingault. A. ch. [3] 35. 5), weil die Absorption sonst nicht ganz vollständig erfolgt (Brodie, J. pr. 52. 480; 53. 313). — 2. Durch Glühen von $Ba(OH)_2$, dem vortheilhaft CaO oder MgO beigemengt ist, im Luftstrom bildet sich fast quantitativ BaO_2 (Boussingault). — 3. Durch Oxydation von BaO mit $KClO_3$. Man trägt in einen schwach rothglühenden Tiegel allmählich in kleinen Portionen ein Gemenge von 1 Thl. BaO und 4 Thln. $KClO_3$ ein. Die erhaltene Masse wird zur Entfernung des KCl mit H_2O ausgelaugt (Liebig und Wöhler, P. A. 26. 172). — 4. Man glüht ein Gemisch von 1BaO und 0,5CuO (Wanklyn, B. 7. 1029). — 5. Aus $BaO_2.8H_2O$ durch Trocknen über H_2SO_4 (Thomsen, B. 7. 73). — 6. Aus $BaCO_3$, Kohle und MgO. Es werden Blöcke aus $BaCO_3$, Pech, Kohle, MgO in dem oberen Theil eines Kupolofens auf etwa 1200° erh., während gleichzeitig in den unteren Theil des Ofens Luft von 400 bis 500° eingetrieben wird. Der entstandene Aetzbaryt sinkt nach unten und nimmt bei einer Abkühlung auf 550 bis 450° O auf. Das gebildete BaO_2 wird unten abgezogen (Mond, B. 1883. 980).

Eigenschaften. Weiss, bei gewöhnlicher T. beständig (Brodie, P. A. 120. 294; Schöne). H liefert beim Erhitzen unter Feuererscheinung $Ba(OH)_2$ (Gay-Lussac und Thénard, Boussingault). Gleichfalls O entziehend wirkt Erhitzen mit H_2O, S, P, B, C. SO_2 und CO zersetzen BaO_2 in der Hitze unter starker T.-Erhöhung (Wöhler, A. 78. 125). CO_2 liefert $BaCO_3$. Cl entwickelt O (Baudrimont, C. r. 62. 829). Verd. HCl liefert H_2O_2, konz. O. Verhalten gegen Manganchlorür siehe Spring und Lucion (Bl. [3] 3. 4), gegen Ferricyankalium Kassner (Z. f. ang. Ch. 1890. 448).

Baryumsuperoxydhydrat.

$BaO_2 . 8H_2O$.

Geschichtliches. Von Thénard entdeckt. Berthelot gab die Formel $BaO_2 . 10H_2O$ an, wurde aber von Schöne und Grigorieff (Bl. [2] 35. 107) widerlegt.

Bildung und Darstellung. 1. Während die Vereinigung von BaO und H_2O unter Wärmeentwickelung erfolgt, geschieht die Aufnahme von H_2O seitens des BaO_2 bedeutend langsamer und ohne bemerkbare Wärmeentwickelung (Thénard, A. ch. 8. 803). — 2. Es entsteht auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Baryt. Wasserstoffsuperoxydlsg., erhalten durch Ueberleiten von trockenem O über 30 g erh. BaO und Eintragen des BaO_2 in 50 ccm auf 0° abgekühlte verd. HCl, wird nach dem Filtriren in 50 ccm auf 0° abgekühltes, kaltges. Barytwasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen (Erdmann, Anleitung zur Darst. chem. Präp. **1891**. 21). — 3. Beim wochenlangen Stehen von Barytwasser in einem abgesperrten Luftraum bei 5 bis 10° bildet sich Baryumsuperoxydhydrat (Saussure, A. ch. **44**. 23). — 4. Acetylhyperoxyd gibt beim Vermischen mit Barytwasser Baryumsuperoxydhydrat (Brodie, P. **121**. 372).

Eigenschaften. Mikroskopische, perlmutterglänzende, hexagonale Blättchen, Säulen und Tafeln. Wlösl. in H_2O (Thénard, A. ch. 8. 312), unlösl. in Weingeist und Ae. (Schöne, B. 6. 1172), alkalisch reagirend. Verliert an der Luft H_2O, ist dagegen im verschlossenen Gefäss haltbar. Wird beim Kochen mit H_2O (Gay-Lussac und Thénard), bei längerer Berührung mit H_2O auch in der Kälte in $Ba(OH)_2$ unter Entwickelung von O zersetzt (Schöne). CO_2 liefert $BaCO_3$. Beim Erhitzen auf 100° entweicht nur H_2O, bei höherer T. auch O.

Konstitution. Ist wahrscheinlich ein mit Krystallwasser krystallisirendes Baryumsuperoxydhydrat $Ba(OH)_4 + 6H_2O$.

Anwendung. Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd und O (Kassner).

Baryum und Chlor.

Baryumchlorid.

Chlorbaryum.

$BaCl_2$; MG. 207,60; 100 Thle. enthalten 65,93 Ba, 34,07 Cl.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Erhitzen von BaO in einer Cl-Atmosphäre wird unter Abscheidung von O $BaCl_2$ gebildet (Davy). Beim Glühen des BaO tritt Feuererscheinung ein und ist

die Reaktion fast vollständig (Weber, P. A. **112.** 619). — 2. Beim Erhitzen von BaO im HCl-Gas tritt ein starke Wärmeentwickelung unter Ausstrahlung eines rothen Lichtes ein. Neben H_2O bildet sich geschmolzenes $BaCl_2$ (Chevreul, A. ch. **84.** 285). — 3. $BaSO_4$ wird durch Erhitzen im HCl-Strom auf Kirschrothglut vollständig in $BaCl_2$ verwandelt (Boussingault, C. r. **78.** 593). — 4. $BaSO_4$ wird beim Glühen mit überschüssigem NH_4Cl vollständig in $BaCl_2$ übergeführt (H. Rose, P. A. **74.** 569). — 5. Neben $CaSO_4$ wird beim Schmelzen von $BaSO_4$ mit $CaCl_2$ $BaCl_2$ gebildet, was früher zur technischen Darstellung benutzt wurde (v. Driessen). — 6. $BaCO_3$ gibt mit verflüssigtem HCl-Gas $BaCl_2$ ohne Entwickelung von Gas (Gore. Phil. Mag. [4] **29.** 541). — 7. $BaCO_3$ gibt beim Kochen mit HCl bis zur Neutralisation $BaCl_2$-Lsg. Um Verunreinigungen des $BaCO_3$, namentlich Pb, Fe, Mg, Ca zu entfernen, muss $BaCO_3$ im Ueberschuss sein und setzt man, um die Fällung zu begünstigen, Barytwasser hinzu. — 8. Man stellt in der Technik aus Schwerspath, Kohle und der neutralisirten Manganchlorürlauge der Cl-Darstellung einen Brei her und erh. denselben im Sodaofen zur Rothglut. Die entstandene schwarze Masse enthält neben $BaCl_2$ unterschwefligsauren Baryt, Mangan-, Eisen- und Calciumsulfid. Nachdem man die Schmelze einige Zeit der Luft ausgesetzt hat, laugt man mit heissem H_2O aus und filtr. Schwefelbaryum wird durch Manganlauge, Manganchlorür durch Schwefelbaryum gefällt: $BaSO_4 + MnCl_2 + 4C = MnS + BaCl_2 + 4CO$ (Kuhlmann, A. ch. [3] **54.** 386). Aehnlich ist das Verfahren von Duflos (Schw. **26.** 263), wonach 30 Thle. Schwerspath mit 2 Thln. $CaCl_2$ und 7 Thln. Kohle (oder 4 Thle. Schwerspath, 2 Thle. $CaCl_2$, 1 Thl. Kienruss) erh. werden. Statt Kohle kann auch Fe (D'Heureuse, P. A. **75.** 276) angewandt werden oder ein Gemisch von beiden (Mitscherlich). Ferner wurde vorgeschlagen: Gleiche Moleküle $BaSO_4$, $CaCl_2$ und 4% Kohle (Asselin, Polyt. Centr. **1855.** 58). 100 Thle. Schwerspath, 35 bis 50 Thle. Kohle, 15 bis 25 Thle. Kalkstein, 40 bis 60 Thle. $CaCl_2$ (Godin, D. **171.** 316). Dieser Zusatz ist überflüssig (Wagner **1866.** 252). Statt $CaCl_2$ kann Tachhydrit $CaCl_2.2MgCl_2 + 12H_2O$ verwandt werden. — 9. Aus Schwefelbaryum und HCl. Zunächst muss Schwefelbaryum im Ueberschuss sein. Nach dem Filtriren wird der Ueberschuss wieder mit HCl zersetzt. — 10. Aus NH_4Cl und $BaCO_3$, wobei neben $BaCl_2$ Ammoniumkarbonat entsteht (Kunheim, Polyt. Centr. **1866.** 620). — 11. Durch Einleiten von CO_2 in ein Gemisch von äquivalenten Mengen $CaCl_2$ und Schwefelbaryum entsteht $BaCl_2$ neben $CaCO_3$. Aus der Lsg. der Chloride werden die Karbonate mit NH_3 und CO_2 gefällt. Anstatt CO_2 einzuleiten, kann direkt das Karbonat verwendet werden. Die bis zur beginnenden Zersetzung konz. Lsgn. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ werden mit der äquivalenten Menge $BaCO_3$ versetzt und im Frittofen auf 200° erh. Man erhält 83% $BaCl_2$ (Godin, D. **262.** 153, Pat.). Aus dem Filtr. gewinnt man durch Fällen mit Kalk $CaCl_2$ und NH_3 zurück (Wackenroder, B. **1884**c. 390; D.R.P. Nr. 28062). — 12. Die gemischte Lsg. der Chloride des Ba, Sr, Ca, Mg und Na wird eingedampft, das NaCl entfernt und heisse, ges. Kochsalzlsg. hinzugesetzt. Durch Wiederholung der Behandlung erhält man eine ges. Lsg., aus der $BaCl_2$ und $SrCl_2$ auskryst. Die kaltges. Lsg. der Chloride wird mit dem doppelten Vol. HCl ver-

SG. 1,1 versetzt, worauf $BaCl_2$ vollständig ausfällt (Muck, B. 1883. 2324, Pat.). — 13. Die Reindarstellung von $BaCl_2$ geschieht aus dem käuflichen Salze durch Extrahiren mit wasserhaltigem Weingeist, Lösen des Rückstandes in H_2O und Fällung der Lsg. in 2 Thln. mit kohlensaurem Ammoniak. Die zweite Fällung wird in HCl gelöst und das $BaCl_2$ nochmals umkryst. (Kirchhoff und Bunsen, P. A. 110. 162). Methoden der Reindarstellung: Richards (Z. anorg. Ch. 3. 95). — 14. Beim Erhitzen von $BaSO_4$ mit $CaCl_2$ und Holzkohle unter Zusatz von wenig Kreide und Kalkstein und Auslaugen der Masse Mactear, D. 262. 288, Pat.).

Eigenschaften. Wasserfrei eine weisse Masse, die bei starker Rothglut schmilzt und nach dem Erstarren durchscheinend ist. SG. 3,851 bei 0° (Quincke), 3,844 bei 17° (Favre und Valson), 3,8 Richter), 3,82 (H. Schiff), 3,86 bis 4,156 (Boullay). Zieht an der Luft H_2O an, wodurch es undurchsichtig wird. Die Bildung des Hydrates ist in einigen Tagen beendet (v. Blücher). Wasserfreies $BaCl_2$ verbindet sich mit H_2O unter Freiwerden von Wärme. Kryst. $BaCl_2$ gibt an starken Alk. H_2O ab, entzieht dem verd. Alk. in entwässertem Zustande H_2O (Gerardin).

$BaCl_2 + 2H_2O$ kryst. in rhombischen, luftbeständigen (Marignac) Tafeln (Haidinger, Edinb. Soc. 1. 101; v. Kobell, Schw. 64. 298; Marignac, Recherch. 13; Rammelsberg). Nach Wyrouboff (Bl. soc. Min. Nov. 1886) monoklin. Eine zweite, quadratische Krystallform entspricht wahrscheinlich einem wasserärmeren Salze (O. Lehmann, Z. Kryst. 8. 437). SG. 3,054 bei 3,9° (Joule und Playfair), 3,054 bei 15° (Favre und Valson), 3,05 (Karsten), 3,052 (H. Schiff), 3,081 (Buignet), 3,097 (Richards). Das wasserfreie $BaCl_2$ hat das SG. 3,851 bei 0° (Quincke), 3,844 bei 17°, 3,879 (Schröder, B. 1878. 2131), 3,856 (Richards). Die Kryst. schmelzen nicht, sondern verlieren nur H_2O (Tilden, Ch. Soc. 1884. 45. 409). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 847° (Le Chatelier, Bl. [2] 47. 300), 772° (Carnelley). Ueber H_2SO_4 wird mehr als 1 Mol. H_2O verloren, der Rest entweicht beim Erhitzen im Luftstrom auf 75° (Beckmann, J. pr. [2] 26. 385, 474), oder (unter nicht angegebenen Bedingungen) bei 121° (Mulder). Bei 58° beginnt die Verwitterung, die entgegen Beckmann's Angabe bis zum Verluste von 1 Mol. H_2O führen soll (Mulder). Bindungswärme für 18 kg Krystallwasser 3815 (Zeitschr. phys. Ch. 5. 362; Frowein). $BaCl_2$ ist in H_2O lösl. 100 Thle. H_2O von 0° lösen 30 Thle. (Mulder, Scheikund. Verhandel. 1864. 42), 31,1 (Nordenskjöld), 32,62 (Gay-Lussac, A. ch. 11. 309). Die von Gay-Lussac angegebene Formel für die Löslichkeit des $BaCl_2$ 30,62 + 0,2711 t ist unrichtig (Mulder).

Die ges. Lsg. enthält auf 100 Thle. H_2O beim Sied.:

Mulder	Leyrand	Griffith	Gay-Lussac
104,1	104,2	104,5	105,48°
60,3	60,1	81,8 (?)	59,58 $BaCl_2$

100 Thle. H_2O lösen nach (Mulder, Gerardin, A. ch. [4] 5. 142) bei

5°	32,2	30°	38,2	70°	49,4
10	33,3	40	40,8	80	52,4
15	34,5	50	43,6	90	55,6
20	35,7	60	46,4	100	57,8

SG. der bei 8° ges. Lsg. 1,27 (Anthon), der bei 15° ges. 1,282 (Michel und Krafft), der bei 18,1° ges. 1,285 (Karsten).

Dissociationsspannung:

Ges. Lsg.	66,4 cm
$BaCl_2.3H_2O$ (kryst.)	62,0 „
$BaCl_2.1,90H_2O$ (verw.) . . .	62,6 „
$BaCl_2.1,20H_2O$ „ . . .	61,5 „
$BaCl_2.0,94H_2O$ (stark verw.) .	27,2 „

$BaCl_2$ bildet also (wie auch schon Thomsen behauptet) zwei Hydrate $BaCl_2.2H_2O$ und $BaCl_2.H_2O$. In feuchter Luft nimmt jedoch $BaCl_2.2H_2O$ bei Tn. unter 10° noch H_2O auf, ohne feucht zu werden; bei 10° zeigt es dann einen Dissociationsdruck von 0,75 cm, wogegen $BaCl_2.2H_2O$ noch nicht 0,27 besitzt. Beim Erhitzen des gewöhnlichen Salzes auf 60 bis 70° entsteht das Hydrat $BaCl_2.H_2O$ (Lescoeur, C. r. **104**. 1511).

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 21,5° nach Schiff:

SG.	$BaCl_2+H_2O$ %	$BaCl_2$ %	SG.	$BaCl_2+H_2O$ %	$BaCl_2$ %	SG.	$BaCl_2+H_2O$ %	$BaCl_2$ %
1,0073	1	0,853	1,0861	11	9,379	1,1783	21	17,904
1,0147	2	1,705	1,0947	12	10,231	1,1884	22	18,756
1,0222	3	2,558	1,1034	13	11,084	1,1986	23	19,609
1,0298	4	3,410	1,1122	14	11,936	1,2090	24	20,461
1,0374	5	4,263	1,1211	15	12,789	1,2197	25	21,314
1,0452	6	5,115	1,1302	16	13,641	1,2304	26	22,166
1,0530	7	5,968	1,1394	17	14,494	1,2413	27	23,019
1,0610	8	6,821	1,1488	18	15,346	1,2523	28	23,871
1,0692	9	7,673	1,1584	19	16,199	1,2636	29	24,724
1,0776	10	8,526	1,1683	20	17,051	1,2750	30	25,577

SG. und Gehalt der Lsgn. bei 15° nach Gerlach (Fr. 8. 283):

1% $BaCl_2$	1,0092	15% $BaCl_2$	1,1485
5 „ „	1,0458	20 „ „	1,2061
10 „ „	1,0951	25 „ „	1,2702

Die ges. Lsg. erstarrt bei 8,7° (Rüdorff, P. A. **122**. 337). Verd. Lsgn. (weniger als 4 g auf 100 Thle. H_2O) besitzen für je 1 g $BaCl_2.2H_2O$ eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,188° unter 0°, konz. Lsg. (38 g $BaCl_2.2H_2O$ auf 100 Thle. H_2O) von 0,233° (Rüdorff, P. A. **145**. 618). Gegenwart von HCl verringert die Löslichkeit in H_2O. Konz. HCl bewirkt Ausscheidung des $BaCl_2$ aus seiner ges. wässerigen Lsg. Die abgeschiedenen Kryst. enthalten kein Krystallwasser (Ditte, C. r. **91**. 986; **92**. 353). Essigsäure, Ammoniumacetat, NH_4Cl lösen weniger als verd. HCl. 5 bis $5\frac{1}{3}$ Mol. NH_3 lösen

soviel $BaCl_2$ wie 4 Mol. H_2O (Pearson, Z. [2] 5. 162; J. B. . 53). In einer verd. NaCl-Lsg. ist $BaCl_2$ weniger lösl. als in Die Löslichkeit steigt fast in gleicher Weise an, wie die Löseitslinie des $BaCl_2$ ohne Gegenwart anderer Salze.

Löslichkeit von $BaCl_2$ in Gegenwart von HCl (R. Engel, C. r. 619):

$BaCl_2$	HCl	Summe der Mol.	Dichte
29,45	0	29,45	1250
27,8	1,1	28,9	1241
26,075	2,8	28,875	1228
23,4	5	28,4	1210
14	14,36	28,36	1143
10,2	18,775	28,975	1118
6,67	22,75	29,42	1099,5
2,74	32	34,74	1079
0,29	50,5	50,79	1088

Kontraktion beim Mischen gleicher Vol. ges. Salzlsg. und H_2O. 33,3 Thln. $BaCl_2$ Kontraktion in Proz. 0,235 (Broom, Ann. Phys. l. **10.** 604).

Kompressibilität der Lsg. (Schumann, P. A. [2] **31.** 14).

Gehalt	T.	Piëzometr. Konstanten K.10^6	Kompressibilität		
			scheinbare für		wahre für
			1 mm	1 Atm.	1 Atm.
,11	0°	1,35	0,06409	48,71	50,7
,11	18,91	1,35	0,05706	43,37	44,7
,52	0	0,90	0,06030	45,82	46.7
,52	19,06	0,90	0,05598	42,54	43,4
,84	0,04	0,90	0,05625	42,75	43,7
,84	21,31	0,90	0,05284	40,15	41,1
,44	0	1,35	0,04946	37,58	38,9
,44	21,21	1,35	0,04875	37,04	38,4
,16	0	1,35	0,04696	35,70	37,1
,16	18,90	1,35	0,04555	34,62	36,0

Verhältniss der Kompressibilität zum Aequivalentgewicht $(\mu_0-\mu_p)$. C (μ_0 Kompressibilität des Wassers, μ_p einer p-%igen Salzlsg. leicher T., M_s Aequivalentgewicht des Salzes, Konstanten)

μ_p bei 0°	M_s	$(\mu_0-\mu_p)M_s$
0,0000411	208	0,00171

Innere Reibung der Lsg. ½ $BaCl_2$ 1.107 (Arrhenius, Zeitschr. . Ch. **1.** 285). Leitungsvermögen 658.

In absolutem und 91%igem Alk. ist $BaCl_2$ fast unlösl. Bei lösen 7500 Thle. Alk. von 99,3% 1 Thl. $BaCl_2$, bei Siedehitze Thle. Alk. 1 Thl. $BaCl_2$ (Fresenius). Die Löslichkeit in Alk.

entspricht der Formel S = a + bt (S = Gewicht der von 100 Gewichtstheilen Weingeist gelösten Salzmenge, a und b von der T. abhängige Konstanten) nach Gerardin (A. ch. [4] 5. 129).:

Weingeist SG.	$BaCl_2 + 2H_2O$ S a	b
0,9904	25,1	0,246
0,9848	21,6	0,225
0,9793	17,3	0,206
0,9726	13,0	0,181
0,9573	8,18	0,139
0,9390	5,11	0,105
0,8967	2,38	0,051

Spez. Brechungsvermögen bei 23 bis 25° 0,1797 (Förster, P. A. [2] Beibl. 5. 656).

T.	$BaCl_2$ in Proz.	NaCl in Proz.	$BaCl_2$ in 100 Thln. Wasser	NaCl in 100 Thln. Wasser	$BaCl_2$ in Wasser in Proz.
10°	2,5	24,8	4,1	33,9	25,0
20	3,0	24,5	4,1	33,8	26,4
30	3,6	24,3	5,0	33,7	27,7
40	4,5	24,0	6,3	33,6	29,0
50	5,5	23,7	7,9	33,5	30,3
60	6,7	23,4	9,7	33,5	31,6
70	8,1	23,1	11,7	33,6	33,0
80	9,4	22,8	13,9	33,6	34,3
90	10,6	22,5	15,9	33,6	35,7
100	11,8	22,2	17,9	33,6	37,0

(Precht und Wittjen, B. 1881. 1667 bis 1675).

Eine Lsg. von $BaCl_2$ wird durch Quarz in ihrem Gehalt etw geschwächt.

Dauer der Einwirkung	Menge des in 1000 g Lsg. enthaltenen $BaCl_2$ I	II
ursprüngliche Lsg.		
5 Minuten	150,70	150,76
2 Stunden	—	150,52
24 „	150,60	—
26 „	150,51	—
48 „	—	150,52
72 „	150,47	150,53
173 „	150,50	—
243 „	—	150,99
291 „	—	150,77
744 „	—	150,64
	—	150,80

Lsg. mit 133,47 g $BaCl_2$ auf 1000 g zeigte nach Einwirkun auf 125 g Quarz Körner mit 0,45 mm Rad. 133,38 g, 0,25 mm 133,33 g

› mm 132,87 g $BaCl_2$ (auf 1000 g) im Liter (Thoulet, C. r. 100. 2).

Spez. Wärme. (Plümcke, P. A. [2] 23. 161 bis 173.) p Salzalt in Gewichtsprozenten, bezogen auf 100 Thle. Lsg., n Anzahl Moleküle des Lösungsmittels auf 1 Mol. Salz, c spez. Wärme auf Masseneinheit bezogen, M Molekulargewicht des Salzes, m dasge des Lösungsmittels, γ spez. Wärme des Lösungsmittels, + mn) Molekularwärme der Lsg., γmn des in ihr enthaltenen ungsmittels, $\alpha = c(M + mn) - \gamma mn$.

Wässerige Lösungen.

	n	c		M + mn	c(M + mn)	mnγ	α
		beob.	berechn.				
,12	213,9	0,951	0,966	4058,2	3859,3	3900,3	—41,0
,92	104,9	0,898	0,921	2096,2	1882,4	1912,7	—30,3
,85	66,3	0,842	0,876	1401,4	1180,0	1209,0	—29,0
,23	45,6	0,781	0,826	1028,8	803,5	831,5	—28,0
,80	37,0	0,754	0,793	874,0	659,0	674,7	—15,7

$BaCl_2$ entwickelt beim Glühen im Wasserdampf bereits unterhalb S. HCl (Kraus, P. A. 43. 140), doch soll diese Zersetzung bei Gegenwart von Kieselsäure erfolgen (Kunheim, Dissert. tingen 1861). Jedenfalls rührt von dieser Einwirkung des Wasserıpfes die alkalische Reaktion des geschmolzenen $BaCl_2$ her (Kraus). wirkt bei 200 bis 300° auf trockenes $BaCl_2$ ein. Die verdräng-Prozente des Cl steigen regelmässig bei der Vermehrung der kenden Br-Menge von 1 bis 35 Aeq. und werden bei weiterer mehrung schwankend. Trockenes Br wirkt in der Kälte in den en Tagen kaum merklich ein, ebenso in der wässerigen Lsg. Bei ° findet dagegen schon eine merkliche Einwirkung statt (Potilitzin, 7. 733; 8. 766; 1884. 1308). Im zugeschmolzenen Rohr wird steigender Menge Br folgende Cl-Menge verdrängt (Potilitzin, 1882. 918):

Cl +1	7,78	MeCl +15	31,13	MeCl +35	40,31		
4	17,45	„ 20	31,05	„ 81	45,42		
9	22,48	„ 25	34,71	„ 100	43,44 bis 44,84.		

Absorbirt Br unter Bildung von Molekülverbindungen (Berthelot, r. 100. 761). Glühen mit S verwandelt einen Theil des $BaCl_2$ in wefelbaryum (Vogel, Schw. 21. 72). Wird durch HNO_3 theilweise $Ba(NO_3)_2$ umgewandelt (Karsten, Phil. Chem. Berlin 1843. 170; hlesinger, Repert. 85. 74). Wasserfreies $BaCl_2$ absorbirt unter umvermehrung NH_3 (Weil, P. A. 123. 362). Mit Phosphoroxychlorid steht eine Gallerte (Casselmann, A. 98. 213). Scheint sich mit rO_3 in wässeriger Lsg. umzusetzen, wie Aenderung der Diffusionsschwindigkeiten zeigt (Enklaar, A. neerland. 17. 232). Zersetzt h mit Kaliumdichromat nach: $K_2Cr_2O_7 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$ CrO_3 (Prud'homme und Binder, Bl. [2] 37. 194). Wird in

wässeriger Lsg. durch CO_2 schon bei niederer T. und Atmosphärendruck zerlegt unter Bildung von HCl und $BaCO_3$ (H. Schulz, Pfl. **27.** 454). Wird durch Alkalikarbonate im molekularen Verhältniss nicht vollständig in das Karbonat umgewandelt (vielmehr ist hierzu das Verhältniss 1 : 2 nothwendig (Bewad, B. **1885.** 208). $BaCl_2$ gibt mit $CaSO_4$ $CaCl_2$ und $BaSO_4$ (H. Rose, P. A. **95.** 96). Die Umsetzung mit H_2SO_4 erfolgt bei einem Mindestgehalt von 0,0000012 g (Pickering, Ch. N. **46.** 223). Verhalten in der Hitze s. Richards (Z. angew. Ch. **6.** 92).

Anwendung. Als Reagens zum Nachweise von H_2SO_4. Zur Reinigung des Kesselspeisewassers, um die Absetzung des Kesselsteins zu verhindern (zuerst vorgeschlagen von de Haën), zur Darstellung von Permanentweiss; als Antiseptikum.

Baryumoxychloride. Von Beckmann (B. **1881.** 2151; J. pr. und Habilitationsschrift. Leipzig 1882) und André (A. ch. [6] **3.** 126; C. r. **98.** 572; **93.** 58) sind mehrere basische Salze des $BaCl_3$ dargestellt worden. Lässt man die in wechselnden Verhältnissen gemischten Lsgn. von $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ kryst., so entstehen Krystallblättchen, die ein Gemisch von Baryumoxychlorid $Ba(OH)Cl + 2H_2O$ mit $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ darstellen. Bei Anwendung von überschüssigem $BaCl_2$ wurden fettglänzende Blättchen beobachtet, die ein Gemisch von 1 Mol. $Ba(OH)Cl$ mit 2 Mol. $BaCl_2$ sind (Beckmann). Erh. man kurze Zeit 500 g H_2O, 200 g $BaCl_2$ und 60 g $Ba(OH)_2$ zum Sieden, so scheiden sich aus dem Filtr. bei 50° perlmutterglänzende Blättchen ab, die nach Entfernung der Mutterlauge zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es liegt ein Oxychlorid mit einem geringen Barytüberschuss vor: $BaCl_2.BaO.8H_2O + 0{,}1(BaO.10H_2O)$. Beim Trocknen im Vakuum geht dieser Körper in: $BaCl_2.BaO.3H_2O + 0{,}1BaO.H_2O$ über. Nach Abzug des Barytüberschusses ergeben sich die Bildungswärmen:

$CaCl_2.BaO.8H_2O + HCl$ (verd.)	+19680 cal.
$BaCl_2 + BaO + 8H_2O$ (flüss.) $= BaCl_2.BaO.8H_2O$	+37620 „
$BaCl_2 + BaO + 8H_2O$ (fest) $= BaCl_2.BaO.8H_2O$	+26180 „
$BaCl_2.2H_2O + BaO.10H_2O = BaCl_2.BaO.8H_2O + 4H_2O$	+6020 „
$BaCl_2 + BaO + 3H_2O$ (flüss.) $= BaCl_2.BaO.3H_2O$	+26420 „
$BaCl_2 + BaO + 3H_2O$ (fest) $= BaCl_2.BaO.3H_2O$	+22140 „
$BaCl_2.2H_2O + BaO.H_2O = BaCl_2.BaO.3H_2O$	+6220 „

Man löst 3 Thle. fein gepulvertes $Ba(OH)_2$ in einer heissen Lsg. von 20 Thln. $BaCl_2$ in 50 Thln. H_2O, erh. 5 Minuten lang zum Kochen, und filtr. Nach dem Erkalten scheiden sich bei 25° warzenartige, perlmutterglänzende Blättchen $BaCl(OH).2H_2O$ aus. Man kann auch 6 Thle. Baryt anwenden. Bildungswärme: $BaCl_2$ (fest) + BaO (fest) + $5H_2O$ (flüss.) 38780 cal. (André).

Baryumhypochlorit $Ba(ClO)_2$ (?) entsteht 1. durch Einwirkung von Cl auf $Ba(OH)_2$. 1 Mol. $Ba(OH)_2$ nimmt 2 Mol. Cl auf. Es entsteht eine Verbindung, die selbst in einer CO_2-Atmosphäre schnell zersetzt wird (Grouvelle, A. ch. **17.** 40). Bei der Behandlung von kryst. $Ba(OH)_2$ mit trockenem Cl bildet sich neben $BaCl_2$ ein Körper, der 28,5% freies $Ba(OH)_2$ und 29,23% wirksames Cl besitzt (Göpner, D. **209.** 204). Dagegen soll wasserfreies $Ba(OH)_2$ kein Cl auf-

en. $Ba(OH)_2 + H_2O$ absorbirt 3,5% Cl, $Ba(OH)_2 + 3^3/_4 H_2O$
%. Mit steigendem H_2O-Gehalt steigt die aufgenommene Cl-Menge,
uf 1 BaO 2 At. Cl gebunden sind. Das zunächst gebildete unter-
igsaure Salz wird später in chlorsaures Salz und Chlorid zerlegt
igel-Weisberg, B. 1879. 346, 511). Das Salz ist also in reinem
n Zustande nicht bekannt.

Baryumchlorit $Ba(ClO_2)_2$ entsteht durch Einleiten von Chloriger
e oder Unterchlorigsäuregas in Barytwasser. In H_2O llösl. und
lich unbeständig. Theilweise wird das Salz schon beim freiwilligen
unsten der Lsg. in Chlorat verwandelt. Vollständige Zersetzung
bei 235° ein (Millon, A. ch. [3] 7. 327).

Baryumchlorat $Ba(ClO_3)_2$; MG. 303,36; 100 Thle. enthalten 45,11 Ba,
2 Cl, 31,57 O; entsteht 1. aus Chlorsäure und $Ba(OH)_2$ oder $BaCO_3$
chter, J. pr. 30. 323). Die Lsg. der Chlorsäure wird durch Zer-
ng von Kaliumchlorat mit überschüssiger Siliciumfluorwasserstoff-
erhalten. Man filtr. vom ausgeschiedenen Kaliumsiliciumfluorid
nd neutralisirt mit frischgefälltem $BaCO_3$. Nach dem Filtriren
man kryst. (Wächter). Oder man bereitet die Chlorsäure durch
tzen von chlorsaurem Natrium und Weinsäure (Duflos, N. A. ph.
23. 306). Man mischt die Lsg. von 27 Thln. chlorsaurem Natrium
l Thln. H_2O mit 38 Thln. Weinsäure in der gleichen Menge H_2O,
t in das doppelte Vol. absoluten Weingeistes, lässt 24 Stunden
n, filtr. und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man zersetzt chlorsaures Natrium
Oxalsäure (Böttger, A. 57. 138). — 2. Durch Zersetzung von
saurem Ammoniak mit $BaCO_3$ (L. Tompson, Phil. Mag. [3] 31.
Es werden 122,6 Thle. Kaliumchlorat in wenig heissem H_2O
t und mit einer konz. heissen Lsg. von 167 Thln. saurem wein-
m Ammoniak versetzt. Nach dem Auskrystallisiren wird die
he Menge Alk. zugesetzt und das Filtr. mit $BaCO_3$ gekocht. Oder
zersetzt Kaliumchlorat mit schwefelsaurem Ammon und behandelt
wie vorher (Wittstein). — 3. Aus chlorsaurem Aluminium und
$H)_2$ (Brandau, A. 151. 361). Gleiche Mol. Aluminiumsulfat und
$)_4$ werden mit 2 Mol. Kaliumchlorat und H_2O zum dünnen Brei
rieben, im Wasserbade eine halbe Stunde erw. und nach dem
lten mit dem doppelten Vol. Alk. versetzt. Es wird filtr., mit
igem Alk. ausgewaschen und aus dem Filtr. nach Neutralisation mit
twasser der meiste Alk. entfernt. Das Filtr. wird konz. — 4. Aus
ld Barytwasser oder Cl und $BaCO_3$ in der Hitze. Neben Baryum-
at bildet sich $BaCl_2$. Man lässt die Hauptmenge des $BaCl_2$ aus-
. und zersetzt das zurückbleibende mit phosphorsaurem Silber
nevix und Vauquelin, Schw. 14. 111; Calvert, Soc. 3. 106;
. 1850. 273).

Eigenschaften. Monokline, säulenförmige Kryst. (Kopp,
mmelsberg, P. A. 90. 16; nach Wächter rhombisch). Kryst.
1 Mol. H_2O (Wächter, Souchay, A. 102. 381; Millon, A. ch.
7. 305; 9. 418), das bei 120° entweicht. SG. 2,988 (Bödeker). Löst
wenig in absolutem Alk. (Chenevix). 100 Thle. H_2O lösen bei

0	20	40	60	80	100°
2,8	37,0	52,1	77,5	98,0	126,4 Thle. wasserfreies Salz

mers, P. A. 99. 43, 47).

Die ges. Lsg. siedet bei 111°. Beim Erhitzen auf 250° entweicht O zugleich mit etwas Cl, bei 400° erfolgt Schmelzen (Wächter). Die Zersetzung beim Schmelzen soll zwischen 300 bis 400° unter Verlust von O nach: $2Ba(ClO_3)_2 = BaCl_2 + Ba(ClO_4)_2 + 2O_2$ erfolgen. Es findet aber noch eine zweite Reaktion statt, durch die das gebildete $BaCl_2$ theilweise in BaO übergeführt wird (Vauquelin, Potilitzin, B. 1877 c. 709). Die Zersetzung beginnt bei 300° und endet bei 400°. Bis 310° beträgt die Dissociation 0,2% in 1⅓ Stunden, zwischen 378 bis 338° in 3 Stunden 11,09% O. Mit leicht brennbaren Stoffen erfolgt Detonation, z. B. mit S (Duflos). Beim Uebergiessen mit H_2SO_4 tritt eine Lichterscheinung ein (Chenevix). Verhalten gegen J: $5Ba(ClO_3)_2 + 2J + 6H_2O = 5BaJ_2 + 10HClO_3 + 2HJO_3$. Daneben $BaJ_2 + 2HJO_3 = K(JO_3)_2 + 2HJ$ (Potilitzin, B. 1887. 772).

Verwendung. In der Feuerwerkerei zu Grünfeuern.

Baryumperchlorat $Ba(ClO_4)_2$ entsteht 1. aus Ueberchlorsäure und BaO oder $BaCO_3$. Die Lsg. der Ueberchlorsäure erhält man in gleicher Weise wie die der Chlorsäure zur Darstellung des $Ba(ClO_3)_2$, durch Zersetzung von Kaliumperchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Filtr. wird mit $BaCO_3$ neutralisirt, die Lsg. zusammen mit einer etwa entstandenen Fällung eingedampft und der Rückstand mit Alk. extrahirt. Etwa vorhandenes $BaCl_2$ wird mit Silberperchlorat entfernt (Groth, P. A. 133. 226); — 2. Ueberchlorsaures Zink wird durch Zersetzung von Fluorsiliciumzink (gewonnen aus Zinkkarbonat und Fluorsilicium) mit Kaliumperchlorat dargestellt und mit Barytwasser zersetzt. Das Zn wird hierdurch entfernt und man dampft die Lsg. nach dem Filtriren ein (Henry, A. 31. 345); — 3. durch Zersetzung von $Ba(ClO_3)_2$ (Potilitzin).

Eigenschaften. Hexagonale Säulen (Serullas, A. ch. 46. 303) oder Prismen (aus H_2O) (Marignac, Recherches sur les form. crist. Genève 1855. 62). Kryst. mit 4 Mol. oder mit 3 Mol. H_2O (Potilitzin, B. 1887. 769). Das Salz ist isomorph mit dem Lithiumperchlorat $LiClO_4.3H_2O$ (Wyrouboff, Extr. Bull. soc. minéralog. 1883. 1. 1). Bei 100° verliert es 2 Mol. Krystallwasser (Marignac). Ueber H_2SO_4 verliert es $2H_2O$, bei 100° $3H_2O$ (Potilitzin). S. 505° (Carnelley und O'Shea, Soc. Ch. Ind. 1884. 45, 409). Nicht hygroskopisch, löst sich leicht in H_2O und Alk. (Potilitzin). Beginnt sich bei 400° zu zersetzen, ist völlig bei 460° zersetzt.

Baryum und Brom.

Baryumbromid.

Brombaryum.

$BaBr_2$; MG. 296,38; 100 Thle. enthalten 46,16 Ba, 53,84 Br.

Bildung und Darstellung. 1. Durch Sättigung von Barytwasser oder $BaCO_3$ mit HBr (Balard). Beste Methode zur Rein-

arstellung. — 2. Durch Zerlegung von Baryumsulfid mit HBr (Löwig). — . Man trägt Br in mit H_2O übergossenes überschüssiges $Ba(OH)_2$. Es ildet sich $BaBr_2$ und bromsaurer Baryt, der sich theilweise ausscheidet, as Filtr. wird bis zur Krystallisation eingedampft und aus den Kryst. as $BaBr_2$ durch Behandlung mit 90%igem Alk. extrahirt (Henner nd Hohenhauser, D. 173. 340). — 4. Aus bromsaurem Baryt urch Glühen mit Kohle. — 5. Aus Baryumsulfid und Br. $BaS + Br_2 = BaBr_2 + S$. — 6. Man behandelt Br und H_2O mit Eisenfeile und erlegt das erhaltene Eisenbromürbromid mit $Ba(OH)_2$ (Baup). — . Aus $BaCl_2$ und Br (Potilitzin).

Eigenschaften. Kryst. mit 2 Mol. Krystallwasser (Beckıann, J. pr. [2] 26. 385). Die Kryst. sind mit $BaCl_2$ isomorph, bilden vasserhelle, luftbeständige, rhombische Tafeln, die jedoch eigenthümlich usgebildet sind (Rammelsberg, P. A. 55. 237; 122. 616; Handl, Vien. Akad. 32. 242). Nach Werther zwei- und eingliederig. Durch Erhitzen im Luftstrom auf 75° kann nur 1 Mol. H_2O ausgetrieben verden, bei 120° beginnt erst das zweite Mol. zu entweichen (Becknann). SG. der Kryst. 3,69, des wasserfreien Salzes 4,23 (H. Schiff, A. 108. 21). Die wässerige Lsg. siedet bei 113°. 100 Thle. H_2O lösen nach Kremers (P. A. 99. 43) bei

0°	98 Thle.	40°	114 Thle.	80°	135 Thle.
20	104 „	60	123 „	100	149 „

SG. und Gehalt der Lsg. bei 19,5°

5°	1,045	25°	1,262	45°	1,580
10	1,092	30	1,329	50	1,685
15	1,114	35	1,405	55	1,800
20	1,201	40	1,485		

Kremers l. c.; Gerlach, Fr. 8. 285). Löst sich zum Unterschiede on $BaCl_2$ in Alk. (Heinefeld; Pirna; Henry, J. Ph. 28. 214). Durch ie wässerige Lsg. geleitete CO_2 fällt unter Ausscheidung von Br aCO_3 (Löwig), doch soll hierbei ein Luft-(Sauerstoff-)Gehalt der O_2 von Bedeutung sein. Zersetzung mit Chlorsilber:

Proz. des entstandenen AgBr in	3½	6	24 Stunden	
wasserfrei	76,6	80,0	94,3	94,2%

Potilitzin, B. 1883. 3051). Absorbirt kein NH_3 (Rammelsberg).

Baryumperbromide. Es existirt die Verbindung $BaBr_6$. $BaBr_2 + Br_4$ (Gas) $= BaBr_6$ . . . . . gelöste Salze in $60H_2O + 20800$. Dieser Verth ist auch annähernd für den festen Zustand gültig. Hieraus erolgt: $BaCl_2 + 4Br_2 = BaBr_6 + 2BrCl$ . . . $- 13600 + 9200 + 20800 = + 16400$ cal. Die Reaktion bleibt wegen der Dissociation des Peromids begrenzt (Berthelot, C. r. 94. 1619).

Baryumchlorobromid. Es besteht die Verbindung $BaCl_4BaBr_2$. Dieselbe scheint in der Kälte nicht zu dissociiren. $BaCl_2 + BaBr_2 = BaCl_2.BaBr_2$ . . . + 3000 cal. in der Kälte (Berthelot, C. r. 94. 1619).

Baryumhypobromit, Formel nicht festgestellt. Beim Lösen von wenig Br in Barytwasser entsteht eine bleichende Flüss., die wahrscheinlich neben wenig bromsaurem Baryum und $BaCl_2$ unterbromigsaures Baryum

enthält. Beim Verdunsten im Vakuum entstehen gelbe Kryst., die Fliesspapier zur Entzündung bringen. Die Lsg. zersetzt sich schnell im Licht und in der Wärme, sowie mit überschüssigem Br (Balard). Eine Lsg. von unterbromigsaurem Baryum erhält man durch Lösen von 100 g kryst. $Ba(OH)_2$ mit 100 ccm Br in 3 l H_2O (Knop, Ch. C. **1870**. 294).

Baryumbromat $Ba(BrO_3)_2$; MG. 392,14; 100 Thle. enthalten 34,90 Ba, 40,68 Br, 24,42 O; entsteht 1. bei Zusatz von überschüssigem Br zu Barytwasser; es fällt bromsaurer Baryt, während $BaBr_2$ in Lsg. bleibt (Löwig). — 2. Aus $Ba(OH)_2$ und Chlorbrom (Balard). — 3. Aus bromsaurem Kalium und $BaCl_2$ oder Baryumacetat (Löwig, Stas, Atomg. u. Proport. 160). Man versetzt eine siedende wässerige Lsg. von 100 Thln. bromsaurem Kalium mit einer gleichen Lsg. von 74 Thln. kryst. $BaCl_2$ oder 160 Thln. H_2O-freiem essigsaurem Baryum (Rammelsberg, P. A. 90. 16).

Eigenschaften. Kryst. mit 1 Mol. H_2O in monoklinen Kryst. (Rammelsberg, P. A. **52**. 79; **55**. 63), die mit dem chlorsauren Salz isomorph sind. SG. 3,82 (Topsoë). 130 Thle. H_2O mittlerer T. oder 24 Thle. kochenden H_2O lösen 1 Thl. $Ba(BrO_3)_2$ (Rammelsberg, P. A. 52. 81, 86). Im trockenen Luftstrom verlieren die Kryst. bei 170° ihr Krystallwasser (Potilitzin, B. **1887**. 709), nach Rammelsberg erst über 200°. Zwischen 260 bis 265° erfolgt Zersetzung (Potilitzin) in O und $BaBr_2$, ohne dass sich Baryumhyperbromat bildet (Rammelsberg), wobei aber zugleich Br frei wird (Stas). Die Zersetzung erlangt zweimal eine Steigerung, weshalb beim Erhitzen zwei isomere Salze $BaO_2(BrO_2)_2$ und $Ba(BrO_3)_2$ entstehen sollen (Potilitzin). Auf glühender Kohle tritt mit grüner Flamme Verpuffung ein (Balard). Konz. H_2SO_4 oder HCl machen Br frei.

Baryumperbromat $Ba(BrO_4)_2$ fällt beim Versetzen von Ueberbromsäure mit $BaCl_2$ als amorphes Pulver (Kämmerer, J. pr. **90**. 190; J. **1863**. 100). Aus einer wässerigen Lsg. von überbromsaurem Kalium mit einer alkoholischen Lsg. von $BaCl_2$ entstehen Kryst. des Salzes (Muir, Soc. Ch. Ind. [2] **12**. 325).

Baryum und Jod.

Baryumjodid.

Jodbaryum.

BaJ_2; MG. 389,94; 100 Thle. enthalten 35,09 Ba, 64,91 J.

Bildung und Darstellung. 1. Einwirkung von J auf Schwefelbaryum in wässeriger Lsg. (Henry). — 2. Man stellt aus J und H_2O in Gegenwart von P eine Lsg. von HJ und H_3PO_4 her, durch deren Zersetzung mit $BaCO_3$ neben unlösl. phosphorsaurem Baryt eine Lsg. von BaJ_2 gewonnen wird (Liebig). — 3. Einwirkung von J auf ein Gemisch von schwefligsaurem Baryt und $Ba(OH)_2$, wobei neben Baryumsulfat BaJ_2 entsteht (R. Wagner, J. **1862**. 260). $BaSO_3 + Ba(OH)_2$

[= $BaJ_2 + BaSO_4 + H_2O$. — 4. Einwirkung von HJ auf erh. ;. — 5. Einwirkung von J auf $Ba(OH)_2$.

Eigenschaften. Kryst. je nach den Bedingungen mit verlenem H_2O-Gehalte. Aus H_2O kryst. dicke geriefte Prismen mit), welche an den Enden gerade abgeschnitten sind (Croft, Ch. G. . 125; Thomsen, B. 1877. 1343; Beckmann, J. pr. [2] 26. Diese Kryst. zerfliessen an feuchter Luft und verwittern an ener Luft. Schmelzen bei gelindem Erwärmen. Aus sehr konz. . werden Kryst. mit 6 Mol. H_2O erhalten, beim Eindampfen der . bis fast zur Trockne entstehen Verbindungen mit 2 bis 3 Mol. Noch bei 125° hält BaJ_2 1 Mol. H_2O zurück, das erst oberhalb zu entweichen beginnt (Beckmann). Die Kryst. mit 2 Mol. H_2O :ther, J. pr. 91. 331) bilden rhombische Kryst., die mit dem gen $BaBr_2$ isomorph sind. Die Kryst. sind sehr zerfliesslich. Erhitzen schmelzen sie im Krystallwasser, verlieren dann das- und schmelzen bei höherer T. von Neuem (Croft). Wasserfreies ist an der Luft auch zerfliesslich. SG. 4,917 (Filhol). Zersich beim Erhitzen im Luftstrom unter Abgabe von J (Werther, :t, Beckmann). Beim Erhitzen im H-Strom oder CO_2-Strom t dagegen keine Zersetzung statt (Beckmann). Wird von H_2O Alk. leicht gelöst. SG. und Gehalt der Lsgn. an wasserfreiem Salz 9,5°

5°	1,045	20°	1,201	35°	1,412	50°	1,704
10	1,091	25	1,265	40	1,495	55	1,825
15	1,143	30	1,333	45	1,596	60	1,970

mers, P. A. 111. 63; Gerlach, Fr. 8. 279).

Na entzieht dem BaJ_2 das J unter Bildung von freiem Ba (Kern, N. 31. 243). Bildet mit Jodquecksilber (Rohrbach, Ann. Phys. [2] 169) und mit Antimonjodid (Schäffer, P. A. 109. 611) Doppelndungen.

Baryumjodat $Ba(JO_3)_2$; MG. 485,70; 100 Thle. enthalten 28,18 Ba, l J, 19,71 O. Bildung und Darstellung. 1. Durch Lösen von Barytwasser (Gay-Lussac, A. ch. 91. 5). — 2. Aus $Ba(OH)_2$ Chlortrijodid (Grosourdy, J. chim. med. 9. 248). — 3. Aus Jod- und $Ba(OH)_2$. Die Lsgn. müssen gekocht werden und Jodsäure im Ueberschuss sein. Im anderen Fall enthält der Niederschlag ı Baryt (Nillon, A. ch. [3] 9. 416). — 4. Aus jodsaurem Natron $BaCl_2$ in wässeriger konz. Lsg. oder $Ba(NO_3)_2$ (Rammelsberg, 44. 577; 137. 313; Ditte, Recherches sur l'acide jodique Paris . 63).

Weisses Pulver (Gay-Lussac). Monokline Kryst., isomorph mit saurem, bromsaurem Baryum und chlorsaurem Blei (Marignac, in. [5] 9. 50). Kryst. mit 1 Mol. Krystallwasser (Rammelsberg, on, Ditte). Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Löst sich er in H_2O und warmer HNO_3 (Rammelsberg), leicht in kalter HCl. Thle. H_2O von 18°, 625 Thle. von 100° lösen 1 Thl. kryst. Salz -Lussac), 1746 Thle. von 15°, 600 Thle. von 100° 1 Thl. wasser- Salz (Rammelsberg), 3018 Thle. von 13,5°, 681 Thle. von 100°

(Kremers, P. A. 84. 271). Aus der salpetersauren Lsg. ist es durch NH_3 theilweise wieder zu fällen. Beim Glühen in der Porzellanretorte werden J und O frei, während eine Verbindung von der Zusammensetzung BaJ_2O_{12} zurückbleibt, in einer Menge, die der Gleichung: $5BaJ_2O_6 = Ba_5J_2O_{12} + 8J + 18O$ entspricht (Rammelsberg). Der Rückstand ist wahrscheinlich nicht Fünftel-Ueberjodsaurer Baryt, sondern besitzt die Zusammensetzung: $BaJ_2 + 4BaO_2$ (Rammelsberg, Abhandlungen 72). Verpufft nicht mit glühender Kohle (Gay-Lussac). Kohlensaures Ammonium und NH_3 führen es in jodsaures Ammonium und $BaCO_3$ über (Kämmerer, Fr. 12. 377). Wird von Kaliumsulfat völlig zersetzt (Sonstadt, Ch. N. 26. 173). Mässig verd. H_2SO_4 macht Jodsäure frei (Rammelsberg, P. A. 46. 159; 52. 411).

Baryumperjodate. Normales Baryumperjodat, Baryumetahyperjodat BaJ_2O_8 ist in fester Form nicht bekannt.

Baryumhalbperjodat, Baryumdimesohyperjodat $Ba_2J_2O_9$. Aus der Lsg. der normalen Alkaliperjodate oder des halb überjodsauren Kali fällen Barytsalze $Ba_2J_2O_9 + 8H_2O$. Im Exsiccator verliert das Salz kein H_2O, dasselbe entweicht erst bei 240°. Aus einer Lsg. von $Na_4J_2O_9$ in viel HNO_3 beim Versetzen mit $Ba(NO_3)_2$ wurde einmal das wasserfreie Salz krystallin. erhalten. Wenn man Barytwasser in Ueberjodsäure tropfen lässt oder wenn man $Ba_2J_2O_9 + 8H_2O$ in Ueberjodsäure löst, so entsteht $Ba_2J_2O_9 + 6H_2O$.

Baryumzweifünftelperjodat, Baryumdimesohyperjodat $Ba_5J_4O_{19}$. Die Lsgn. überjodsauren Alkalis geben mit Barytsalzen auf Zusatz von NH_3 einen gelatinösen Niederschlag. Oder man versetzt halbüberjodsauren Baryt in HNO_3 gelöst mit NH_3. Nach dem Trocknen bildet der Körper ein lockeres Pulver. Enthält 12 Mol. H_2O, die bei 200° entweichen. Ist vielleicht ein Doppelsalz $Ba_2J_2O_9 + Ba_3J_2O_{10}$.

Doppelsalz aus Halbperjodat und normalem Perjodat, Baryumtrimesohyperjodat $Ba_5J_6O_{26}$. Aus der Lsg. von Halbperjodat in Ueberjodsäure entstehen röthlich gefärbte Kryst. von: $Ba_5J_6O_{26} + 18H_2O = 2Ba_2J_2O_9 + BaJ_2O_8 + 18H_2O$. Beim Behandeln derselben mit H_2O entsteht $Ba_2J_2O_9$, in Lsg. bleibt wesentlich Ueberjodsäure.

Baryumfünftelperjodat, Baryumorthohyperjodat $Ba_5J_2O_{12}$ entsteht beim Behandeln des Glührückstandes von Baryumjodat mit H_2O.

$Ba_3J_2O_4$ entsteht beim Glühen von J mit Baryt. Gibt mit H_2O: $4Ba_3J_2O_4 = 4BaO + 3BaJ_2 + Ba_5J_2O_{12}$.

Ba_2JO_4 entsteht beim Glühen von BaO_2 mit J. Zersetzt sich mit H_2O: $16Ba_2JO_4 = 4BaO + 3BaJ_2 + 5Ba_5J_2O_{12}$ (Rammelsberg, P. A. 134. 368, 499; 44. 577; 137. 305; Abhandl. S. 42, 69).

$Ba_3J_2O_{10}$ entsteht beim Eintropfen einer mit NH_3 versetzten Lsg. von normalem Baryumperjodat (erhalten aus Barytwasser und überschüssiger wässeriger Ueberjodsäure) in salpetersauren Baryt nach: $Ba_3J_2O_{10} \cdot 6H_2O$ (Ihre, Om öfverjodsyrans maettningskap Örebro 1869. 17).

Baryum und Fluor.

Baryumfluorid.

F l u o r b a r y u m.

MG. 174,98; 100 Thle. enthalten 78,21 Ba, 21,79 Fl.

ıng und Darstellung. 1. Aus HFl und Barytwasser sac und Thénard). — 2. Man digerirt noch nassen $BaCO_3$ ıüssiger HFl. Es bleibt $BaFl_2$ ungelöst, während das Einr Lsg. sich nicht lohnt (Berzelius, P. A. **1.** 18). — 3. Kochen h mit Barytwasser (Fleischer). — 4. Umsetzung von NaFl ,)$_2$ (Gay-Lussac und Thénard, bestritten von Frémy, 47. 12, bestätigt durch Moissan). — 5. Einprozentige KFl wird im Sieden mit einer Lsg. von 18 g $BaCl_2$ in) versetzt (Moissan, Bl. 1891. [3] 5. 152).

nschaften. Weisses, nicht krystallin. Pulver, das in H_2O ist und beim Verdunsten dieser Lsg. als körnige krystallin. ten wird (Berzelius). Kryst. mit Würfelflächen (Scheerer ısel, J. pr. [2] 7. 67). Unzersetzt glühbar (Berzelius). in HCl, HNO_3, HFl, aber nicht unzersetzt. Bildet mit wenig HCl auf 230° erh. säulenförmige Kryst., welche h von $BaCl_2$ und $BaFl_2$ sind. Auch beim Erhitzen mit H_2O auf 240° entsteht ein Doppelsalz. Mit Gips findet eine Umsetzung zu kryst. Schwerspath und Flussspath statt. Bödeker), 4,828 bei +4° (Schröder). Bildungswärme: IFl und Chlorid $0{,}5 BaFl_2 + 35700$, aus gasf. HFl und Sulfat -28500 (Guntz, A. ch. [6] 3. 5, 66).

chlorbaryum BaClFl entsteht 1. durch Umsetzung von $BaCl_2$ Berzelius), vergl. dagegen $BaFl_2$; — 2. durch Fällen der aFl_2 in HCl mit NH_3 (Berzelius); — 3. durch Zusammenvon 1 Thl. NaFl mit 3 bis 6 Thln. $BaCl_2$ eventuell unter NaCl (Röder, Inaug.-Diss. Kryst. Fluorv. Göttingen **1863.** 9). ses Pulver oder dünne Blättchen (Röder). Wird von H_2O weiser Zersetzung gelöst (Berzelius). Entweder sind die enzen des Ba durch 1 At. Cl und 1 At. Fl ges. BaClFl, gt ein Doppelsalz vor $BaCl_2 + BaFl_2$. Für letztere Formel leichte Zerlegbarkeit durch H_2O.

Baryum und Schwefel.

Baryummonosulfid.

E i n f a c h - S c h w e f e l b a r y u m.

MG. 168,84; 100 Thle. enthalten 81,05 Ba, 18,95 S.

:hichtliches. Anfangs des 17. Jahrh. entdeckte der Schuhncentius Casciorolus in Bologna die Eigenthümlichkeit

des Schwerspathes, mit Kohle geglüht eine im Dunkeln leuchtende Masse zu bilden. Der Alchemist Scipio Begatello, dem 1602 diese Beobachtung mitgetheilt wurde, versandte die Masse als „lapis solaris", während sie vulgär als „Bologneser oder Bononischer Stein" bezeichnet wurde. Peter Potier (Poterius) veröffentlichte die Bereitung desselben in der Pharmacopoea spagyrica 1622.

Bildung und Darstellung. 1. Man leitet so lange H_2S über glühendes BaO, als sich noch H_2O abspaltet: $BaO + H_2S = BaS + H_2O$ (Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 2. 136). — 2. CS_2-Dampf zerlegt $BaCO_3$ in der Hitze nach: $BaCO_3 + 2CS_2 = BaS + CO + 3S$ (Berzelius). Man leitet ein Gemisch von CS_2-Dampf und CO_2 über glühendes $BaCO_3$. Reiner CS_2-Dampf wirkt wenig ein, CO_2 begünstigt die Reaktion, doch muss CS_2 im Ueberschuss vorhanden sein, weil CO_2 das BaS wieder zerlegt. An Stelle von CO_2 können auch, wenngleich weniger vortheilhaft, H_2S oder H verwandt werden. Neben BaS bilden sich stets Polysulfide, deren Entstehung nicht zu vermeiden ist. Zur Entfernung dieser Verbindungen erh. man zuletzt im H-Strom oder nach Entfernung des CS_2 kurze Zeit im CO_2-Strom und lässt dann in demselben erkalten (Schöne, P. A. 112. 193). — 3. CS_2 führt BaO zunächst in BaS und $BaCO_3$ über: $3BaO + CS_2 = 2BaS + BaCO_3$. Das $BaCO_3$ kann nach 2. weiter zersetzt werden (Berzelius). — 4. In der Technik reduzirt man $BaSO_4$ zu BaS durch Glühen mit Kohle oder C-haltigen Stoffen: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$ oder $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$, aber auch durch Glühen im H-Strom (Gibbs, Wurtz, D. 125. 257). Um die Reduktion möglichst weit zu treiben, benutzt man die Kohle in sehr feiner Vertheilung und höchst inniger Mischung mit $BaSO_4$. Man mischt 8 Thle. fein pulverisirtes oder geschlämmtes $BaSO_4$ mit 2 Thln. Kohlenpulver und bereitet daraus mit 1 Thl. Roggenmehl unter Anfeuchtung mit H_2O einen Teig, der in bedeckten Tiegeln geglüht wird. Oder man formt in den gleichen Mischungsverhältnissen, wie angegeben, Kugeln oder Cylinder, die nach dem Trocknen in einem Windofen zwischen Kohlen geschichtet werden. Wenn das Ganze glüht, bedeckt man mit Asche und Backsteinen, sperrt den Zug ab und lässt langsam erkalten (Liebig, A. 35. 115). Man kann auch ein Gemisch von 100 Thln. $BaSO_4$ und 20 Thln. Steinkohlen im reduzirenden Theil des Flammenofens erh. und kann so 83% des Sulfates reduziren (Scheurer-Kestner). Holzkohle soll weniger gute Resultate liefern und nur halb so viel Sulfat wie Steinkohle zersetzen. Statt Kohle und Mehl kann Steinkohlentheer benutzt werden, der seines flüssigen Zustandes wegen sich mit dem Schwerspath innig mischen lässt (Grüneberg, J. pr. 60. 168; Langsdorf, Polyt. Centr. 1868. 1507), aber jetzt wohl werthvollere Verwendung findet. Es ist auch die Benutzung von Asphaltpech (Lenoir), Sägespähnen (Nicklés, Bl. Mulhouse 39. 435), Harz (Berzelius) vorgeschlagen worden. Um die Reduktion zu erleichtern, ist der Zusatz eines Flussmittels empfohlen worden, wodurch die Masse zum Schmelzen kommt. Es kann hierzu Na_2SO_4 oder NaCl verwandt werden, wenn die Gegenwart der Na-Salze die weitere Benutzung des Sulfids nicht stört. Man benutzt 4 Thle. $BaSO_4$, 1 Thl. Kohlepulver, 1 Thl. NaCl oder wasserfreies Na_2SO_4 (Buchholz, Gehl. Ann. 1. 310). Ein inniges, trockenes Gemenge aus 100 Thln.

O_4, 15 Thln. Kohle und 200 Thln. NaCl wird auf dem Herde eines
nmofens bis zum Aufhören der Gasentwickelung geschmolzen und
Sand zum Erstarren gebracht (Kuczinsky, D. 135. 455).

Eigenschaften. Kryst. mit 6 Mol. Krystallwasser in farblosen,
hsichtigen, sechsseitigen Tafeln (Schöne, Rose). Zwischen 100
350° entweicht das Krystallwasser unter Zersetzung des Sulfids.
höherer T. tritt Zerfall unter Entwickelung von S und H_2S ein,
rend $BaSO_4$ und $BaSO_3$ zurückbleiben. Das kryst. Sulfid löst sich
H_2O beim Erwärmen ohne Zersetzung, während geringe Mengen
einen Zerfall in $Ba(OH)_2$ und $Ba(SH)_2$ bewirken. Alk. veranlasst
wickelung von H_2S. Das durch die Reduktion von $BaSO_4$ mit Kohle
ltene Produkt zersetzt sich mit H_2O je nach den Mengen des letzteren.
en $Ba(SH)_2$ und kryst. BaS bilden sich Kryst., die noch BaO
alten und annähernd die Zusammensetzung $4BaO.3BaS.58H_2O$,
ie $BaO.BaS.20H_2O$ und $BaO.3BaS + 28H_2O$ besitzen (Rose). Das
serfreie BaS ist je nach seiner Darstellung weiss, röthlichweiss,
ı (Berthier, A. ch. 22. 231). Es leuchtet im Dunkeln, kann fast
e Zersetzung an der Luft erh. werden, verpufft mit Kaliumnitrat,
iger vollkommen mit Kaliumchlorat (Berthier). Beim Glühen
Wasserdampf wird H frei und es bildet sich $BaSO_4$ (Regnault,
h. 62. 386; Lauth, Bl. 5. 249). CO_2 führt es in das Karbonat
, bei Gegenwart von H_2O bildet sich zunächst $Ba(SH)_2$, das dann
er zersetzt wird. Säuren veranlassen Entwickelung von H_2S ohne
heidung von S. Metallhydroxyde bilden Metallsulfide neben $Ba(OH)_2$,
end zugleich BaS niedergeschlagen wird. Schmilzt man gleiche
BaS und $BaCl_2$ zusammen, so entsteht ein dünner Teig, der zu
kermesfarbenen, undurchsichtigen Masse erstarrt. 2 Mol. BaS
n mit 1 Mol. $BaCl_2$ eine rothbraune Schmelze (Berthier, A. ch.
102). Dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Barytsalzen.

Baryumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffbaryum $Ba(SH)_2$;
202,82; 100 Thle. enthalten 67,48 Ba, 31,53 S, 0,99 H; entsteht
rch Einleiten von H_2S in Barytwasser oder in eine warme Mischung
BaS mit H_2O, Filtration, Konzentration des Filtr. unter Luftabschluss
Abkühlen. Das Filtr. von den ausgeschiedenen Kryst. wird im
um weiter konz. oder mit Alk. versetzt und nach dem Filtriren bis
abgekühlt. Man leitet in eine bei 100° in einer H-Atm. ges. Lsg.
$Ba(OH)_2$ einen O-freien Strom von H_2S mehrere Tage lang bei 60
0° und kühlt ab (Veley, Ch. Soc. Ind. 49. 369); — 2. aus BaS
H_2O: $2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$ (H. Rose, P. A. 55.
Veley).

Weisse, undurchsichtige Säulen oder nadelförmige Kryst. mit
). Llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Beim Erhitzen für sich oder in
mit H_2S gefüllten Kapillarröhre verlieren sie das Krystallwasser
ey). Schmelzung erfolgt nicht. An der Luft entstehen unter-
efligsaurer und schwefligsaurer Baryt. Vollständige Zersetzung
gt erst bei Rothglut (Veley). Eine Lsg. in H_2O fällt Mangan-
rür unter Freimachung von H_2S (Berzelius, P. A. 6. 441). Die
serige Lsg. zersetzt sich beim Kochen (Rose), sowie im H-Strom
50° (Veley).

Baryumtrisulfid, Dreifach-Schwefelbaryum BaS_3. Darstellung. 1. Man schmilzt eine innige Mischung von BaS mit der halben Menge S und verjagt den S durch eine Steigerung der T. auf höchstens 360° (Schöne, P. A. **112**. 200); — 2. Beim Glühen von 8 Thln. BaO und 6 Thln. S entsteht neben $BaSO_4$ BaS_3, das der Schmelze durch Behandlung mit H_2O entzogen wird: $4BaO + 10S = 3BaS_3 + BaSO_4$ (Vauquelin, A. ch. **6**. 10).

Geschmolzenes BaS_3 ist gelblichgrün, gepulvert gelb. Es schmilzt bei 400° unter Entweichen von S. Völlige Zersetzung erfolgt erst bei starker Rothglut. Feuchte Luft veranlasst Entwickelung von H_2S, die auch bei der Einwirkung von Wasserdampf beim Glühen eintritt (Gay-Lussac, A. ch. **40**. 304). In heissem H_2O schwerlösl. mit dunkelrother Farbe. Die Lsg. wird an der Luft oxydirt, es scheiden sich $BaCO_3$ und Baryumhyposulfit aus. Beim Eindampfen im Vakuum erhält man BaS, BaS_4, Ba_4S_7. Mit Manganoxydulsulfat wird kein H_2S entwickelt.

Baryumtetrasulfid, Vierfach-Schwefelbaryum BaS_4 entsteht 1. beim Kochen von 7 Thln. BaS mit 4 Thln. S und wenig H_2O; man filtr. und lässt bei Luftabschluss erkalten (Schöne, P. A. **112**. 224; **117**. 59); — 2. Eine warm ges. Lsg. von $Ba(SH)_2$ löst S zu einer rothen Lsg., aus welcher sich Kryst. von BaS_4 ausscheiden (Veley, Ch. Soc. **49**. 369). — 3. Aus BaS_3 beim Verdampfen der wässerigen Lsg. im Vakuum.

Kryst. mit 1 Mol. H_2O in rhombischen Säulen, oder mit 2 Mol. H_2O (Veley). Ursprünglich roth, färbt es sich beim Aufbewahren heller. SG. 2,988 bei 20°. Die Lsg. reagirt alkalisch. Beim Erhitzen unter Luftabschluss entweicht von 105° an S, bei 200° tritt H_2O und H_2S aus, bei 300° erfolgt vollständige Zersetzung unter Austritt von H_2O, S, H_2S und Zurücklassung von BaS_3 und $BaSO_4$: $3BaS_4.H_2O = BaSO_4 + 7BaS_3 + 4H_2O + 4H_2S + 6S$. In luftfreiem H_2O unzersetzt lösl., 1 Thl. in 2,42 Thln. H_2O von 15°. An der Luft entweicht H_2S, und Baryumhyposulfit und Baryumkarbonat werden ausgeschieden. Unlösl. in CS_2, sowie in Alk., durch letzteren aus der wässerigen Lsg. fällbar. Haltbarer und beständiger als die anderen Sulfide. HCl entwickelt unter Abscheidung von S H_2S, Manganoxydulsulfat dagegen nicht.

Baryummono- und -tetrasulfid $Ba_4S_7.25H_2O = 3(BaS).BaS_4.25H_2O$ scheidet sich nach dem BaS aus der Lsg. des Trisulfids in H_2O aus (Schöne, P. A. **112**. 215). Orangegelbe, monokline Prismen. An der Luft leicht zu Baryumhyposulfit oxydirbar, das auch durch freiwillige Zersetzung entsteht. Verliert bereits an der Luft einen Theil des Krystallwassers, das vollständig bei 100° entweicht. Bei höherer T. bildet sich unter Entwickelung von H_2S unterschwefligsaurer Baryt. In H_2O llösl. Durch Säuren unter H_2S-Entwickelung zersetzbar. Wahrscheinlich ein Doppelsalz von Mono- und Tetrasulfid $3BaS.BaS_4.25H_2O$. Es ist dagegen wohl kaum anzunehmen, dass in dem Doppelsalz das Krystallwasser so wie im Mono- und Tetrasulfid gebunden ist, wodurch die Formel $3(BaS.6H_2O).(BaS_4.H_2O).6H_2O$ entstände.

Baryumpentasulfid, Fünffach-Schwefelbaryum. Die Existenz des Baryumpentasulfids ist nicht sicher festgestellt, wenigstens ist die Verbindung nicht analysenrein dargestellt worden. Kocht man BaS oder $Ba(OH)_2$ mit S und H_2O, so entsteht eine gelbrothe Lsg., die auf 1 At. Ba etwas mehr als 5 At. S enthält, beim Erkalten S abscheidet und dann noch auf 1 At. Ba 5 At. S enthält. Im Vakuum abgedunstet entsteht eine gelbliche, amorphe Masse, die sich an der Luft oxydirt und S, sowie Baryumhyposulfit liefert (Berzelius). Die aus BaS und S erhaltene Lsg. gibt beim Verdunsten BaS_4 und S.

Baryumsulfit $BaSO_3$ entsteht 1. aus SO_2 und $BaCO_3$. Man leitet zu einer Mischung von $BaCO_3$ und H_2O Schweflige Säure oder erh. BaO im SO_2-Strom, wodurch zwischen 200 und 230° das Salz entsteht (Birnbaum und Wittich, B. **1880**); — 2. aus Barytsalzen und Natriumsulfit. Man fällt BaCl mit Natriumsulfit (Fourcroy und Vauquelin, A. ch. **24**. 301). Man versetzt eine Lsg. von kryst. Natriumsulfit in 150 ccm heissen H_2O mit 24,4 g $BaCl_2$ in 150 ccm heissen H_2O (Forster, P. A. **133**. 239). Oder man fällt $Ba(NO_3)_2$ mit Na_2SO_3 (Muspratt, A. **50**. 273).

Kryst. in feinen Nadeln oder Prismen (Muspratt), sowie in Tetraëdern (Fourcroy und Vauquelin). Die Kryst. enthalten wenig H_2O in wechselnden Mengen, 1,42% (Berzelius), 2,46% (Muspratt). Löst sich beim Erwärmen in wässeriger Schwefliger Säure und kryst. aus. Beim Erhitzen der Lsg. unter Luftabschluss tritt Zersetzung zu H_2SO_4 und einer Polythionsäure ein (St. Pierre, C. r. **74**. 52). Beim Erhitzen unter Luftabschluss entsteht ein Gemenge von BaS und $BaSO_4$ (Muspratt, P. A. **67**. 248; Rammelsberg, P. A. **67**. 245 und Chem. Abhandl. 87) $4BaSO_3 = 3BaSO_4 + BaS$. Densitätszahl (Groshans, R. **4**. 1) (A in Molekulargrösse ausgedrückt):

Gewicht	Wasser	t	$\frac{dt^0}{t^0}$	B Densität
349	0,45	19	1,03955	29

Wird durch H_2O_2 quantitativ in $BaSO_4$ übergeführt (Classen und Bauer, B. **1883**. 1061).

Baryumsulfat.

$BaSO_4$; MG. 232,68; 100 Thle. enthalten 58,81 Ba, 13,74 S, 27,45 O.

Vorkommen. Als Schwerspath (einfach Baryt genannt) und Allomorphit, mit $SrSO_4$ im Barytocölestin.

Geschichtliches. Nachdem Vincentius Casciorolus und Scipio Begatello aus dem Schwerspath den im Dunkeln leuchtenden „Bologneser Stein" dargestellt hatten, erklärte Wallerius den Schwerspath für Gyps Gipsum spathosum, Cronstedt für eine besondere Spezies Marmor metallicum. Marggraf wies in ihm 1750 H_2SO_4 nach und Gahn vermuthete in ihm, nachdem Scheele 1774 den Baryt als Erde erkannt hatte, 1775 diese Base.

Bildung und Darstellung. 1. Leitet man die bei der Dest. von H_2SO_4 entstehenden Dämpfe (H_2O und SO_3) über erw. BaO, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwickelung das Sulfat (Bussy, J. Ph. 10. 370). Beim Zusammenschmelzen von BaO mit SO_3 bei 25° bildet sich gleichfalls unter heftiger Reaktion das Sulfat (Kuhlmann, A. 27. 22). — 2. BaO_2 vereinigt sich mit SO_2 beim Erhitzen unter Feuererscheinung (Wöhler, A. 78. 125). — 3. Völlig wasserfreie H_2SO_4 (H_2SO_4. SG. 1,848) reagirt mit BaO nicht. Sobald derselbe aber durch einen warmen Gegenstand an irgend einer Stelle erw. ist, erfolgt die Reaktion sofort in heftiger Weise. Das Gleiche tritt ein, wenn man einen Tropfen H_2O hinzusetzt, wahrscheinlich weil das H_2O sich mit BaO zum Hydroxyd vereinigt und die hierdurch entstehende Wärme zur Einleitung der Reaktion genügt. Ebenso erfolgt sofortige Reaktion an feuchter Luft, sowie bei einem auch nur geringen H_2O-Gehalt der H_2SO_4. Dass feuchter BaO, der also theilweise $Ba(OH)_2$ enthält, ebenfalls mit konz. H_2SO_4 reagirt, beruht wohl auch auf einer Wärmeentwickelung. H_2O-haltige H_2SO_4, die mit Aethyl-, Methylalkohol oder Ae. versetzt ist, reagirt mit $Ba(OH)_2$ nicht (Kuhlmann). — 4. H_2SO_4 und Sulfate in wässeriger Lsg. verwandeln Ba-Salze in das Sulfat. Im Allgemeinen ist die Reaktion quantitativ, alles vorhandene Ba wird in das Sulfat übergeführt. Natürliches $BaCO_3$, Witherit, wird jedoch von verd. H_2SO_4 nur unvollkommen angegriffen, während die Zersetzung leicht beim Kochen nach Zusatz von 4% HCl gelingt (Pelouze, C. r. 48. 771). Bei entsprechender Verdünnung verläuft die Umsetzung bisweilen langsam. Eine Lsg. von gleichen Mol. Na_2SO_4 und $BaCl_2$ in der 5000fachen Menge H_2O ist erst nach 4 Tagen vollständig umgesetzt (Joulin, A. ch. [4] 30. 274). Eine Reihe von Verbindungen vermögen die vollständige Fällung des $BaSO_4$ zu verhindern. Diese Stoffe sind: Freies Cl (Erdmann, J. pr. 75. 214), freies Br, HNO_3 (Gutkowsky, B. 5. 330), Metaphosphorsäure (Scheerer, J. pr. 75. 113), Nitrate von K, Na, NH_4 (Fresenius, Quantit. Analyse 6. Aufl. 1. 152). Citrate, $MgCl_2$. Abgesehen davon, dass bei der Darstellung des $BaSO_4$ durch die Gegenwart von Salzen etc. ein Verlust an Ba stattfinden kann, wird auch die Reinheit des $BaSO_4$ beeinflusst. Verschiedene in H_2O lösl. Salze werden bei der Fällung des Sulfates mit niedergerissen und können dem Sulfat nur schwierig entzogen werden. Derartige Salze sind: K_2SO_4 (Turner, Phil. Trans. 1829. 1. 291). Li_2SO_4 (W. Biehl, A. 121. 98). $NaNO_3$ (Mitscherlich, P. A. 55. 214). $BaCl_2$ (Siegle, J. pr. 69. 142), $MgCl_2$, Kobalt-, Kupfersalze, $Ba(NO_3)_2$. — In der Technik fällt man $BaCl_2$-Lsg. von 24 bis 25° Bé. (1.21 SG.) mit H_2SO_4 von 30° Bé. (1,26 bis 1.27 SG.). Nach Absetzung des Niederschlages wird die Flüss. (HCl von 6° Bé.) abgezogen, der Niederschlag ausgewaschen und feucht verpackt. — 5. Durch Oxydation von BaS mit rauchender HNO_3 entsteht $BaSO_4$ (Schöne, P. A. 112. 214). — 6. Von einer Mischung von 1 Thl. $BaCO_3$ und 3 Thln. $NaSO_4$ werden durch einen kurze Zeit währenden Druck von 6000 Atm. 59,16% Karbonat in Sulfat übergeführt, durch blosses Schütteln 49,79%. Nach drei Kompressionen hatten sich 69,25%, nach sechs Kompressionen 73,31% $BaSO_4$ gebildet. Das nicht gepresste Gemisch hatte sich selbst nach 14 Tagen nicht weiter verändert, das der einmaligen Pression unterworfene gab nach 14 Tagen 64,66%, das

ıal gepresste 77,38%, das sechsmal gepresste 80,31%. Jedoch nt der Gleichgewichtszustand schon nach 7 Tagen eingetreten zu Bei höherer T. wird die Reaktion nicht gefördert, sondern ver-ːrt (Spring, Bl. [2] 46. 299).

Eigenschaften. Schwerspath kryst. im rhombischen System Rose, Petersen, P. A. 134. 64; Busz, Z. Kryst. 10. 32). ,5 bis 3,5, SG. 4,34 bis 4,46 je nach dem Sr-Gehalt. Künstlich ›stellt ist es ein weisses Pulver, SG. 4,53 (G. Rose), 4,51 (H_2O 3,9° Schröder). Es soll bereits bei der Fällung krystallin. sein eerer und Drechsel, J. pr. [2] 7. 68), doch ist dies wohl den bei der Fällung eingehaltenen Bedingungen abhängig. Deut-, eventuell mikroskopische Kryst. werden erhalten: 1. Man erh. 'risch gefällte Sulfat mit verd. HCl oder einer Lsg. von Na_2HCO_3 itunden lang im Einschlussrohr auf 250° (Sénarmont, A. ch. 32. 155). — 2. Man erh. $BaCl_2$ mit H_2SO_4 12 Stunden lang auf . — 3. Man löst $BaSO_4$ in Metaphosphorsäure oder fällt das t in Gegenwart derselben und lässt die Lsg. stehen. Bei der 'andlung in gewöhnliche Phosphorsäure scheidet sich $BaSO_4$ kryst. (Scheerer und Drechsel). — 4. Durch langsame Zersetzung Sulfaten mit Barytsalzen, z. B. $FeSO_4$ und $Ba(NO_3)_2$ (Macé, C. r. 325), Zusammenbringen von $BaFl_2$ und $CaSO_4$, Einbringen von m Na_2SO_4 in $BaCl_2$-Lsg. (Guignet, C. r. 103. 873). — 5. Erhitzen $BaSO_4$ mit konz. H_2SO_4 (Schultz-Sellac). — 6. Zusammen-elzen von 12 g K_2SO_4 mit 50 g $BaCl_2$ (Manross, A. 82. 348).
1 Thl. $BaSO_4$ ist in mehr als 400000 H_2O lösl. (Fresenius, 9. 52). Auch Erhitzen mit H_2O auf 250°, selbst bei Anwesen- von Natriumsulfid bewirkt keine merkliche Lsg. (Sénarmont), so wenig wie Anwesenheit von NaCl, NH_4Cl, $KClO_3$ (Brett, tstein, Wackenroder, Fresenius). 1000 Thle. HNO_3 von 7 SG. lösen 2 Thle., 1000 Thle. von 1,032 SG. 0,062 Thle. (Cal-, Chem. Gaz. 1856). 1000 Thle. 3%iger HCl lösen 0,06 Thle., Kochen mehr (Siegle, J. pr. 69. 142). Das geringste Lösungs-ögen besitzt Essigsäure. 100 Thle. konz. H_2SO_4 lösen 2,22 s-Bodart und Jacquemin, C. r. 46. 1206), nach H. Struve 9. 34) 5,67 Thle. $BaSO_4$. Kochende H_2SO_4 löst 10 bis 12% $BaSO_4$. sich in Säuren von 100° reichlicher als in kochender (Schultz, . 133. 146). Löslichkeit in Säuren (n Verdünnungsgrad, Zahl der kcentimeter verd. Säure, welche ein Milligrammäquivalent enthalten):

HCl	0,017	0,084	0,106	0,137
HNO_3	0,048	0,055	0,088	0,130
n	0,2	0,5	1	2

In siedender 40%iger HBr ist die Löslichkeit 1:2500, in HJ 00 (Haslam, Ch. N. 53. 87). 230000 Thle. ges. NH_4Cl-Lsg. 1 Thl. $BaSO_4$ (O. L. Erdmann). In geschmolzenem $NaNO_3$ sind % $BaSO_4$ lösl. (Guthrie, Ch. Soc. Ind. 47. 94). In konz. H_2SO_4 H_2SO_4) bleibt der Löslichkeitskoeffizient bei allen Mengen $BaCl_2$ h. Für das ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf-, zehn-, zwanzigfache men der Lsgn. des $CaBl_2$ oder $Ba(NO_3)_2$ waren die zwei-, drei-, , fünf-, zehn-, zwanzigfachen Mengen konz. H_2SO_4 erforderlich.

1 g $BaSO_4$ aus $BaCl_2$ gefällt, braucht zur Lsg. 3153 g 91%ige H_2SO_4, 1 g $BaSO_4$ aus $Ba(NO_3)_2$ gefällt, braucht 1519 g. Die Differenz ist wohl durch die freiwerdende HNO_3 veranlasst (Varenne und Pauleau, C. r. **93.** 1016). Schwerspath zeigt geringes elektrisches Leitungsvermögen (Curie, C. r. **103.** 928). Refraktion des Schwerspathes (α grösster, β mittlerer, γ kleinster Index) $\alpha = 0.0_431$, $\beta = 0.0_430$, $\gamma = 0.0_420$ (Dufet, P. A. [2] Beibl. **10.** 398). Bei 35° Wedgw. schmilzt $BaSO_4$ zu einer weissen Masse (Saussure).

Wird durch Glühen im H-Strom in BaS übergeführt, durch Glühen im HCl-Strom bei Rothglut in $BaCl_2$ unter Bildung von H_2SO_4, die dann weiter zersetzt wird (Boussingault, C. r. **78.** 593). Beim Glühen mit Kohle entsteht zunächst BaS, selbst bei Weissglut (Berthier, A. ch. [4] **12.** 419). In der Bunsenflamme erfolgt dagegen eine partielle Dissociation, indem H_2SO_4 zum Theil verflüchtigt wird und der Rückstand alkalische Reaktion zeigt (Bunsen, A. **111.** 256). Bei Eisenschmelzhitze geht im Gebläse alles SO_3 mit einem Theil des BaO fort und es bleibt BaO krystallin. zurück (Boussingault, A. ch. [4] **12.** 419). Im Volta'schen Flammenbogen erfolgt Verflüchtigung unter Desoxydation und Reoxydation (Jeremin, B. **1881.** 1704). CO reduzirt zu BaS, während beim Glühen mit CS_2 ausserdem $BaCO_3$ entsteht (Berzelius). In einem Gemische von Wasserdampf und CO_2 wird $BaSO_4$ zu BaO reduzirt, gleichzeitig entstehen CO_2 und H_2S (Jacquemin, C. r. **46.** 1174). Glühen mit NH_4Cl führt in $BaCl_2$ über (H. Rose, P. A. **74.** 569), jedoch nur unvollständig (Fresenius). Kochende Kalilauge zersetzt $BaSO_4$ nicht, Schmelzen mit KOH liefert $BaCO_3$ (H. Rose, P. A. **95.** 96), was John bestritten hatte. Alkalikarbonate zersetzen $BaSO_4$. Vollständige Umwandlung von $BaSO_4$ in $BaCO_3$ erfolgt beim Zusammenschmelzen von 6 bis 7 Mol. K_2CO_3 oder 8 bis 9 Na_2CO_3 mit 1 Mol. $BaSO_4$. Bei Anwendung von gleichen Mol. Na_2CO_3 und $BaSO_4$ bleiben je nach der Glühtemperatur 61,6 bis 71,9% $BaSO_4$, bei gleichen Mol. K_2CO_3 und $BaSO_4$ 50 bis 68,3% unzersetzt (Berthier). Die wässerigen Lsgn. der Alkalikarbonate wirken je nach der Konzentration mehr oder weniger zersetzend ein, ges. Lsgn. nur in geringem Grade. Kochen von 1 Mol. $BaSO_4$ mit 15 Mol. K_2CO_3 bewirkt vollständige Umsetzung, bei geringeren Mengen K_2CO_3 ist die Zersetzung unvollständiger. Beim halbstündigen Kochen gleicher Mol. $BaSO_4$ und K_2CO_3 mit 60 Thln. H_2O werden 11,78% $BaSO_4$ zersetzt (H. Rose, P. A. **94.** 482). Beim Eindampfen gleicher Mol. K_2CO_3 und $BaSO_4$ zur Trockne werden 77% $BaSO_4$ in $BaCO_3$ umgewandelt (Vogel und Reischauer, N. J. P. **9.** 72). Na_2CO_3 wirkt schwächer und führt nur 55% in $BaCO_3$ über. Beim Kochen gleicher Mol. $BaSO_4$ und Na_2CO_3 mit 60 Thln. H_2O werden nur 9,22% $BaSO_4$ in $BaCO_3$ übergeführt. 6 Mol. Na_2CO_3 und 1 Mol. $BaSO_4$ setzen sich beim Kochen vollständig um. Kocht man gleiche Mol. Na_2CO_3 und $BaSO_4$ mit 60 Thln. H_2O, so werden nach:

1/2	1	2	4	6	8	10	12	14	16 Stunden Kochen
12,9	16,8	17,5	18,7	15,8	16,3	17,9	19,0	18,4	16,8% $BaSO_4$

zersetzt (H. Rose).

$(NH_4)_2CO_3$ ist fast wirkungslos (H. Rose, Reinsch, N. J. P. **34.** 11). Fe zersetzt $BaSO_4$ bei Rothglut nach: $3BaSO_4 + 8Fe =$

$_2O_3$. Zn gibt BaO, ZnS und ZnO (d'Heureuse, P. A.
eim Erhitzen von $BaSO_4$ mit Fe_2O_3 auf 1000 bis 1200°
O_2 und O und es bleibt $Fe_2O_3.BaO$ zurück (Maumené,
7385; D. **244**. 254).

ıdung. Als Malerfarbe unter dem Namen Blanc fixe,
weiss (eingeführt von Kuhlmann).

hydrosulfat, Saures Baryumsulfat, Halbgesättigtes
fat $Ba(HSO_4)_2$. Baryumsalze lösen sich allgemein in
und erhält man aus dieser Lsg. beim Abkühlen Baryum-
Oder man dampft die Lsg. von $BaSO_4$ in konz. H_2SO_4
z, P. A. **133**. 146). Lässt man $BaSO_4$ mit konz. H_2SO_4
inige Zeit in der Wärme stehen, so wird das normale
s saure Salz übergeführt (Berzelius, A. P. **46**. 241).
konz. H_2SO_4 bei 100° mit $BaSO_4$ und erh. die Lsg. mit
SO_4 einige Grade höher (Schultz).
aus konz. H_2SO_4 in Körnern oder Prismen wasserfrei, an
in feinen Nadeln mit 2 Mol. H_2O (Berzelius, Schultz).
H_2O aus der Lsg. in H_2SO_4 gefällt (Struve, Fr. 9. 34),
jedoch mit H_2O, Alk., Ae. (Lies-Bodart und Jac-
. r. **46**. 1206). Schmilzt über 100° unter Zersetzung
).

ıpyrosulfat BaS_2O_7. Darstellung. Man löst 15,89 Thle.
0 Thln. rauchender H_2SO_4 und dampft nicht zu weit ein
Man reibt $BaSO_4$ mit rauchender H_2SO_4 zusammen und
ildeten Syrup auf 150°, wobei sich neben Pyrosulfat saures
; abscheidet. Man bringt 20 bis 50 g fein zerriebenes,
nes $BaSO_4$ mit rektifizirtem SO_3 in einer kleinen Retorte
nd entfernt den Ueberschuss an SO_3 durch Erhitzen auf
° (H. Schulze, B. **1884**. 2707). Glänzende Körner oder
schwach gesinterte Masse. Schmilzt beim Erhitzen nicht,
nd zersetzt sich beim Glühen. Stark hygroskopisch, erw.
) heftig (Schultz-Sellack, B. **4**. 111).

ıthiosulfat, Baryumhyposulfit BaS_2O_3 entsteht 1. durch
ydation der verschiedenen Baryumsulfide (s. d.). — 2. Man
kryst. Natriumhyposulfit in 100 ccm kochenden H_2O und
ıg. von 24,4 g kryst. $BaCl_2$ oder die entsprechende Menge
t in 200 ccm H_2O gelöst hinzu. BaS_2O_3 scheidet sich
ıs, das in Lsg. gebliebene wird durch Zusatz von Alk.
ster, P. A. 133. 236; Letts, Diss. Göttingen 1873). —

unter Luftabschluss entsteht S, aber keine SO_2. Der gelbliche Rückstand gibt beim Kochen mit H_2O BaS. Im Rückstand ist $BaSO_3$ vorhanden, Säuren entwickeln SO_2 ohne Abscheidung von S vielleicht nach: $6BaS_2O_3 = 3BaSO_4 + 2BaSO_3 + BaS + 6S$ (Rammelsberg). Liefert mit Schwefelchlorür und verd. H_2SO_4 pentathionsaures Baryum (Spring, B. **6.** 1108; Chancel und Deacon, C. r. **56.** 710). Kupfersulfat wird in Tetrathionat übergeführt (Chancel und Deacon). Schwerlösl. in H_2O, unlösl. in Alk. und durch denselben aus der wässerigen Lsg. fällbar.

Baryumdithionat, Baryumhyposulfat BaS_2O_6 entsteht durch Umsetzung von Mangandithionat mit $Ba(OH)_2$ (Gay-Lussac) oder $BaSO_3$ (Stas) $MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = Mn(OH)_2 + BaS_2O_6$ oder $MnS_2O_6 + BaS = MnS + BaS_2O_6$. Das Filtr. aus der unter Abkühlung erfolgten Einwirkung von SO_2 auf MnO_2 wird mit einer Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder BaS bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das Filtr. wird eingedampft (Gay-Lussac und Welter, A. ch. **10.** 312; Stas, Atomg. 117).

Kryst. aus der heissen Flüss. beim Abkühlen in rhombischen Kryst. mit $2H_2O$ (Gay-Lussac und Welter, Heeren, P. A. **7.** 172), beim Verdunsten mit 4 Mol. (Heeren) monoklin. Das mit $2H_2O$ kryst. Salz verwittert an der Luft nicht. SG. bei 13,5° 5,636. Sied. der ges. Lsg. 102°, 1 Thl. löst sich in 0,994 Thln. H_2O (Baker, Bl. [2] **44.** 166). Es löst sich bei 8° in 7,17 Thln. (Gay-Lussac), bei 18° in 4,04 Thln., bei 100° in 1,1 Thl. H_2O (Heeren). Ist unlösl. in Alk. Durch Natriumamalgam wird es zu Baryumsulfit übergeführt (Otto, A. **147.** 187). Das mit $4H_2O$ kryst. Salz verwittert an der Luft und verwandelt sich in der Hitze glatt, ohne Aenderung der Krystallform, in Sulfat. SG. 3,142 (Topsoë). Kann bei 95 bis 100° unzersetzt entwässert werden. Ist in 10%iger Lsg. beim Kochen stabil, während es bei 155° in SO_2 und $BaSO_4$ gespalten wird (Deregibus, A. ch. [4] **3.** 329).

Baryumtrithionat BaS_3O_6 entsteht 1. aus Trithionsäure durch Fällen mit $Ba(OH)_2$ (Langlois); — 2. bei Neutralisation von Trithionsäure mit $BaCO_3$ und Fällen des Filtr. mit absolutem Alk. (Kessler, P. A. **74.** 250); — 3. durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Baryumsulfit (Spring, B. **6.** 1108). Glänzende Blättchen, mit 2 Mol. H_2O. In wässeriger Lsg. leicht zersetzlich.

Baryumtetrathionat BaS_4O_6. Darstellung. Man neutralisirt eine bekannte Menge Tetrathionsäure mit der entsprechenden Menge Baryumacetat und fällt die Lsg. mit Alk. (Kessler, P. A. **74.** 249). — Man versetzt einen Brei von Baryumhyposulfit und H_2O mit J, bis die anfänglich gelöste Masse erstarrt. Die ausgeschiedenen Kryst. werden durch Behandlung mit Alk. von J und BaJ_2 befreit und durch Umkrystallisiren aus H_2O gereinigt (Fordos und Gélis, C. r. **15.** 920). — Man zersetzt Baryumpentathionat mit H_2O (Fordos und Gélis, A. ch. [3] **22.** 66).

Kryst. in Tafeln (Kessler) mit $2H_2O$ (Sobrero und Sellni, A. ch. [3] **28.** 210). Im Vakuum über H_2SO_4 entweicht 1 Mol. H_2O

y, A. ch. [3] 20. 162), an der Luft sind die Kryst. beständig
›s und Gélis). Beim Erhitzen bleibt $BaSO_4$ zurück, ausser-
tstehen H_2O, S und SO_2 (Fordos und Gélis). Die Oxydation
4 Mol. H_2SO_4 (Fordos und Gélis).

aryumpentathionat BaS_5O_4 entsteht 1. durch Neutralisation von
ger Pentathionsäure mit $BaCO_3$ und Versetzen des Filtr. mit
'odurch das Salz niederfällt. Zur Reinigung löst man nochmals
und fällt mit alkoholhaltigem Ae. (Fordos und Gélis, A. ch.
. 66; Lenoir, A. 62. 253); — 2. durch Einwirkung von
elchlorür auf unterschwefligsaures Baryum, wobei sich S aus-
; (Spring, B. 6. 1108).
urchsichtige, farblose, tetragonale Prismen. In H_2O llösl., schwer-
Alk., durch letzteren aus der wässerigen Lsg. fällbar. Die Kryst.
hartnäckig Alk. zurück. Kryst. mit 2 Mol. H_2O, nach Lewes
. 43. 41) mit 3 Mol. Leicht zersetzlich, zerfällt beim wieder-
Jösen in H_2O in Baryumtetrathionat und -trithionat. Bei stärkerem
n bleibt die theoretisch zu erwartende Menge $BaSO_4$ zurück,
d S, SO_2 und H_2S entweichen. Die wässerige Lsg. entwickelt
ochen SO_2. Neben S entsteht letztere auch beim Aufbewahren
sserigen Lsg. des Barytsalzes. Cl oder unterchlorige Säure oxy-
nach: $BaS_5O_6 + 14H_2O + 20Cl = BaSO_4 + 4H_2SO_4 + 20HCl$.
nicht absorbirt, Uebermangansäure oxydirt es nur in stark
Lsg.

Baryum und Stickstoff.

aryumhyponitrit $Ba(NO)_2$ scheidet sich beim Vermischen von
mit Ba-Salz in wässeriger Lsg. als weisser, voluminöser, rasch
in. werdender Niederschlag aus. Verd. Lsgn. liefern schöne, oft
terlange Nadeln.
ı H_2O fast unlösl., wird durch Stehen mit demselben in Stick-
dul und $Ba(OH)_2$ zerlegt, ebenso durch die CO_2 der Luft in
m Zustande. In konz. Säuren löst es sich unter Stickstoffoxydul-
elung. In verd. Essigsäure ist es unverändert lösl. und kann
Lsg. durch NH_3 und $Ba(OH)_2$ gefällt werden. Wird zu dem
suspendirten Salz allmählich verd. H_2SO_4 zugesetzt, so bildet
ı in H_2O llösl. Ba-Salz und die Flüss. bleibt neutral, so lange
ıehr als 1 Aeq. H_2SO_4 auf 2 Aeq. Ba-Salz zugesetzt ist. Bei
n Zusatz von H_2SO_4 wird die Lsg. stark sauer, während sich
he Mengen Baryt in der Lsg. befinden. Die eben noch neutrale
efert auf Zusatz von NH_3 oder Barytwasser reinen $Ba(NO)_2$.
lirung des gebildeten sauren Salzes gelingt nicht (Zorn, B.
258).

aryumhyponitrososulfat, Baryumnitrososulfat $BaSO_3(N_2O_2)$
ıs der Lsg. eines Nitrososulfates durch konz. Barytwasser ohne
usen als weisser Niederschlag gefällt. In H_2O lösl., braust
ıren unter Bildung von $BaSO_4$ auf (Divers und Tamemasa-
Soc. 47. 364).

Baryumnitrit $Ba(NO_2)_2$. Darstellung. 1. Man leitet die aus rauchender HNO_3 beim Erhitzen entstehenden Dämpfe von N_2O_3 in $Ba(OH)_2$-Lsg. bis zur Neutralisation und behandelt den Trockenrückstand der Lsg. mit wenig H_2O. Aus der so erhaltenen Lsg. erhält man $Ba(NO_2)_2$ beim Verdampfen (Fritzsche, P. A. **19**. 179). Statt $Ba(OH)_2$ ist auch $BaCO_3$ zu verwenden (Hampe, A. **125**. 337). — 2. Man glüht $Ba(NO_3)_2$ gelinde (Hesse, P. A. **12**. 270). Der Rückstand wird in H_2O gelöst und die Lsg. nach Entfernung von $Ba(NO_3)_2$ durch Krystallisation mit CO_2 zur Fällung von freiem $Ba(OH)_2$ behandelt. Dann versetzt man das Filtr. mit kleinen Mengen Alk., um noch vorhandenes $Ba(NO_3)_2$ zu entfernen. Sobald Flocken von $Ba(NO_3)_2$ auftreten, lässt man einige Zeit stehen und fällt mit Alk. (Fischer, P. A. **77**. 115; Lang, P. A. **118**. 285). Die Ausbeute beträgt 10 bis 15% des angewandten $Ba(NO_3)_2$. Man kann auch den Glührückstand in viel H_2O lösen und NO_2 in die Lsg. einleiten, bis dieselbe nur noch schwach alkalisch reagirt. Ueberschüssiges $Ba(OH)_2$ wird durch CO_2, $Ba(NO_3)_2$ durch Auskrystallisiren entfernt. Das Filtr. wird mit dem doppelten Vol. 90%igem Alk. versetzt, falls ein Niederschlag entsteht, zum Sieden erh. und konz. (Hampe). — 3. Aus $Ag(NO_2)$ und $BaCl_2$ (Rammelsberg, P. A. **118**. 287). — 4. Während gewöhnliches Pb $Ba(NO_3)_2$ zwar lebhaft zersetzt, aber nur wenig Nitrit liefert, ergibt die Einwirkung von feinvertheiltem Pb (Bleischwamm) bessere Resultate. Man kocht eine Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ mit schwammigem Pb bis zum Verschwinden des letzteren, fällt das Pb im Filtr. mit CO_2 und H_2S und dampft ein. Durch Umkrystallisiren aus 80%igem Alk. wird das Salz gereinigt (Zorn, Untersalpetrige Säure, Heidelberg 1879).

Kryst. in hexagonalen Pyramiden mit 1 Mol. H_2O (Lang). An der Luft verwittert es nicht (Mitscherlich), die Lsg. oxydirt sich an der Luft nicht (Lang, Rammelsberg, Chem. Abhandl. 109). In H_2O llösl., die Lsg. ist nach Hampe neutral, nach Lang alkalisch. Löst sich in 64 Thln. Alk. von 94° (Lang, Hampe), bei 15° in 54 Thln. (Rammelsberg).

Baryumkaliumnitrit $2KNO_2.Ba(NO_2)_2$ kryst. aus den Lsgn. von $Ba(NO_2)_2$ und KNO_2 in feinen, strahlig gruppirten Nadeln. Das H_2O entweicht bei 100°. Das Salz ist in H_2O leicht, in Alk. nicht lösl. (Rammelsberg, Chem. Abhandl. 113).

Baryumnitrat.

$Ba(NO_3)_2$; MG. 260,64; 100 Thle. enthalten 52,51 **Ba**, 5,49 **N**, 42,00 O.

Vorkommen. In der Natur als Barytsalpeter.

Bildung und Darstellung. 1. Zu einem siedenden Gemisch von $Ba(CO_3)_2$ mit der vier- bis fünffachen Menge H_2O setzt man bis zum Verschwinden des Aufbrausens verd. HNO_3. Die noch vorhandene schwach saure Reaktion wird durch weiteren Zusatz von $Ba(CO_3)_2$ beseitigt. Aus der heiss filtr. und abgekühlten Lsg. kryst. $Ba(NO_3)_2$. Nächst dieser Methode ist die Zersetzung von BaS mit verd.

HNO_3 empfehlenswerth, obgleich dem $Ba(NO_3)_2$ etwas $(NH_4)NO_3$, durch Einwirkung von H_2S und HNO_3 entstanden, beigemengt ist. — 2. Eine heisse Lsg. von 4 Thln. $BaCl_2$ in 8 Thln. H_2O wird mit einer gleichfalls heissen Lsg. von 3 Thln. $NaNO_3$ in 3 Thln. H_2O versetzt und unter Umrühren abgekühlt (Duflos). Besser soll sein, wenn man gleiche Aequivalente $BaCl_2$ in der doppelten Menge H_2O und $NaNO_3$ in der gleichen Menge H_2O anwendet (Kuhlmann, A. ch. [3] **54**. 396). Die Umsetzung von BaS und $NaNO_3$ empfiehlt Mohr (A. 25. 290). — 3. Aus der wässerigen Lsg. von $BaCl_2$ fällt $Ba(NO_3)_2$ auf Zusatz von HNO_3 (Mitscherlich).

Eigenschaften. Durchsichtige oder weisse, wasserfreie Würfeloctaëder (Berzelius, Richter). Zwischen 0 und 12° erhielt Hirzel (Z. Pharm. **1854**. 49) einmal farblose Würfel mit 2 Mol. H_2O. SG. 3,161 bei 3,9° (Joule und Playfair), 3,23 (Schröder), 3,185 (Karsten), 3,2 (Filhol), 3,404 (Buignet), 3,23 bis 3,24 bei H_2O von 17,5° (Kremers). Hygroskopisch. 100 Thle. $Ba(NO_3)_2$ absorbiren bei 14 bis 20° in 7 Tagen 6 Thle., in 29 Tagen 46 Thle. H_2O (Mulder, Scheikund. Verhandel. **1864**. 272). Löst sich in H_2O unter Abkühlung. 100 Thle. H_2O von 0° lösen 5 Thle. (Gay-Lussac, A. ch. **11**. 313), nach Mulder 5,2 Thle.

100 Thle. H_2O lösen (Mulder, Scheikund. Verhandel. **1864**. 46) bei

10°	7,0	40°	14,2	70°	23,6	90°	30,6
20	9,2	50	17,1	80	27,0	100	32,2
30	11,6	60	20,3				

Die ges. Lsg. mit 36,18 Thln. $Ba(NO_3)_2$ auf 100 Thle. H_2O siedet bei 101,1° (Griffith), mit 35,2 Thln. auf 100 Thle. H_2O bei 101,65° (Gay-Lussac), mit 34,8 Thln. auf 100 Thle. H_2O bei 101,9° (Mulder), bei 102,5° (Kremers).

SG. und Gehalt der Lsg. bei 19,5°

1% $Ba(NO_3)_2$	1,009		6% $Ba(NO_3)_2$	1,050
2 „	1,017		7 „	1,060
3 „	1,017		8 „	1,069
4 „	1,034		9 „	1,078
5 „	1,042		10 „	1,087

(Gerlach, Fr. 8. 286). SG. bei 20° ges. Lsg. mit 8,57% 1,0679 (Karsten), der bei 15° ges. Lsg. 1,064 (Michel und Kraft).

Der Gefrierpunkt ist für je 1% bei Lsgn. bis zu 2,25 g um 0,178°, zwischen 2,25 bis 4,5 g um 0,156° erniedrigt (de Coppet, A. ch. [4] **24**. 547). Unlösl. in absolutem Alk., mit steigender T. in verd. Alk. lösl. (Gerardin, A. ch. [4] 5. 145). Unlösl. in konz. HNO_3, in verd. schwerer lösl. als in H_2O, weshalb die wässerige Lsg. durch HNO_3 gefällt wird (Mitscherlich, P. A. **18**. 159). In verd. HCl schwerer lösl. als in H_2O, reichlicher als in Essigsäure, ebenfalls schwer lösl. in NH_3, Ammoniumnitrat und -acetat. NH_4Cl beeinträchtigt die Lsg. in H_2O nicht (Pearson, W. J. [2] 5. 662). KOH und NaOH bewirken keine Abscheidung (Karsten). Zähigkeit der 2,98%igen Lsg. bei 24° ebenso gross wie H_2O, bei 15° geringer, der 5,224%igen Lsg. bei 15° grösser (Wagner, Ann. Phys. [3] **18**. 259).

Kann nur geschmolzen werden, wenn es in kleinen Kryst. über KNO_3 oder $NaNO_3$, bezüglich ein Gemenge derselben gebracht wird. Gleiche Gewichtstheile $Ba(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ fangen bei 322° zu kryst. an, werden bei 288° fest (Maumené, C. r. 97. 45, 1215). Schmilzt dagegen nach Le Chatelier (Bl. [2] 47. 300) bei 592°. Zersetzt sich beim Glühen unter Entwickelung von O, N, N_2O_3 (Rivière, Mulhous. Soc. Bull. 36. 438) unter Zurücklassung von Ba_3O_4, nicht BaO (Rammelsberg, Chem. Abh. 73). Glühen im H-Strom ergibt $Ba(OH)_2$ (Kuhlmann, A. ch. [3] 20. 234). Glühen im CO-Strom liefert BaO und $BaCO_3$ (Stammer, P. A. 82. 135). Pb gibt nur geringe Mengen Nitrit (Lang, P. 118. 285). Zersetzt sich mit K_2SO_4 zu $BaSO_4$ und KNO_3 (Karsten, Phil. d. Ch. 1843. 60). Oxydirt As in wässeriger Lsg. zu As_2O_3 (Slater, Ch. G. 1853. 329).

Anwendung. In der Feuerwerkerei zur Darstellung von Grünfeuern. Als Ersatz des KNO_3 zu Sprengpulvern (Saxifragia von Esselens und Wynants). Zur Darstellung von reinem BaO.

Baryum und Phosphor.

Phosphorbaryum. Obgleich eine Verbindung von P und Ba in reinem Zustande nicht dargestellt werden konnte, haben die bisherigen Versuche doch die Existenz eines Phosphorbaryums bewiesen. Wenn man P-Dampf über zur Rothglut erh. BaO leitet, entsteht eine braune, metallglänzende Masse, die ein Gemenge von BaP_2 mit Baryumphosphat $Ba_2P_2O_8$ darstellt. 100 Thle. BaO absorbiren 35,06 Thle. P, d. h. 7 Mol. BaO nehmen 12 Thle. P auf. Es entstehen 5 Mol. BaP_2 und 1 Mol. $Ba_2P_2O_7$ (Dumas, A. ch. 32. 364). Mit H_2O entwickelt die Masse PH_3 und $Ba(PH_2O_2)_2$ (Dulong). Cl ist bei gewöhnlicher T. wirkungslos, bei höherer T. entstehen unter Feuererscheinung Chlorphosphor, $BaCl_2$ und phosphorsaures Baryum (Dumas).

Baryumhypophosphit $BaH_4P_2O_4$ entsteht 1. aus Phosphorbaryum und H_2O (Dulong, A. ch. 2. 141). — 2. Man kocht Barytwasser mit P bis zum Verschwinden der PH_3-Entwickelung. Das Filtr. wird durch Einleiten von CO_2 von überschüssigem $Ba(OH)_2$ befreit und eingedampft (H. Rose, P. 9. 370) $3Ba(OH)_2 + 8P + 6H_2O = 3Ba(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$. Statt zu erhitzen kann man auch das Gemisch einige Zeit in der Wärme stehen lassen. Oder man erw. BaS mit H_2O und P. Das hierbei neben PH_3, H, H_2S und $BaH_4P_2O_4$ gebildete $Ba(SH)_2$ wird durch Behandlung mit $PbCO_3$ entfernt (Wurtz, A. 43. 323). — 3. Durch Einleiten von PH_3 in Barytwasser entsteht $BaH_4P_2O_7$ (A. Winkler, P. A. 111. 343).

Eigenschaften. Kryst. mit 1 Mol. H_2O. Perlmutterglänzende Säulen (Rose), weisse Nadeln (Wurtz), zwei- und eingliederige prismatische Kryst. (Rammelsberg, A. B. 1872. 409; Chem. Abhandl. 150). Das von H. Rose erhaltene Hydrat mit $1,5H_2O$ dürfte nach Rammelsberg das gewöhnliche sein. Aus Lsgn. in unterphosphoriger Säure kryst. es wasserfrei in quadratischen Tafeln (Wurtz). Die

wasserhaltigen Kryst. verwittern an der Luft und verlieren zwischen 100 bis 150° ihr H_2O (Rammelsberg), bei 100° nach Wurtz. Bei Luftausschluss erh., färbt sich das wasserfreie Salz röthlich, entwickelt selbstentzündliches Gas, etwas P und lässt nach schwachem Glühen 87,0 bis 87,4% Rückstand, von dem 1,5 bis 2% des $H_4BaP_2O_4$ P sind. Während Rose diesen Rückstand für $Ba_2P_2O_7$ hielt, ist er nach Rammelsberg nach dem Barytgehalt, seiner Menge und dem Verhältniss von Ba : P ein Gemenge von $6Ba_2P_2O_7$ und $Ba(PO_3)_2$. Die Zersetzung des $H_4BaP_2O_4$ würde der Gleichung entsprechen: $13H_4BaP_2O_4 = Ba_{13}P_{14}O_{48} + 12H_3P + 4H_2 + 4H_2O$. Durch HNO_3 wird es quantitativ in Metaphosphat verwandelt. Mit KOH entstehen H und Phosphite (Wurtz) $BaH_4P_2O_4 + 2KOH = BaHPO_3 + K_2PHO_3 + 2H_2$. In 3,5 Thln. kaltem, 3 Thln. kochendem H_2O lösl., unlösl. in Alk. und durch denselben aus der wässerigen Lsg. fällbar.

Baryumphosphit, Normales, gesättigtes Baryumphosphit $BaHPO_3$. Geschichtliches. Nach Davy's Entdeckung des PCl_3 (1812) hatte Dulong 1816 die phosphorige Säure und einige ihrer Salze kryst. dargestellt. Berzelius untersuchte 1818 das Baryumphosphit und fand, dass der O-Gehalt von Basis und Säure zu einander im Verhältniss von 2 : 3 steht, dass aber H_2O vorhanden ist, welches nicht ohne Zersetzung fortgeht. H. Rose beobachtete dann 1828, dass das Barytsalz 2 Mol. H_2O enthält, während das Pb- und Mn-Salz nur 1 Mol. besitzt. Wurtz dagegen behauptete (1842), dass auch das Ba-Salz nur 1 Mol. H_2O enthält. Nachdem noch Rammelsberg (1864) die Zusammensetzung des Ba-Salzes zu $H_4Ba_2P_2O_7$ angegeben hatte, führte Kraut 1875 in Gemeinschaft mit Prinzhorn und Precht den Nachweis, dass das früher untersuchte Ba-Salz Phosphat enthält, weshalb die bisherigen Analysen zu einer falschen Formel führten. Die Zusammensetzung des Salzes ist also $HBaPO_3$, was auch durch Rammelsberg bestätigt wurde.

Bildung und Darstellung. 1. Aus $(NH_4)_2HPO_3$ und $BaCl_2$. Die Abscheidung des Salzes erfolgt erst nach einiger Zeit (Berzelius, A. ch. 2. 231). — 2. Bereits geringe NH_3-Mengen fällen aus der wässerigen Lsg. des halbges. Salzes das normale (Rammelsberg, P. 121. 263, 359). — 3. Aus phosphoriger Säure, NH_3 und $BaCl_2$ durch fraktionirte Fällung (Kraut, A. **177**. 274).

Wasserfrei, verliert bei 200 bis 230° nur hygroskopisches H_2O im Betrage von 0,9 bis 1,9% (Rammelsberg, Chem. Abhandl. 133). Beim Glühen unter Luftabschluss entwickelt sich H und P. Es bleibt ein weisser pyrophorischer Rückstand aus Pyrophosphat und Phosphorbaryum. Die Zersetzung entspricht den Gleichungen: $HBaPO_3 = H + BaPO_3$ und $7BaPO_3 = 3Ba_2P_2O_7 + BaP$ (Rammelsberg). In H_2O schwerlösl., leichter in NH_4Cl-haltigem (Wackenroder). Zerfällt beim Erhitzen mit H_2O in ein basisches, schwerlösl. und ein saures, lösl. Salz (Dulong). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht nach dem Erhitzen Pyrophosphat, Metaphosphat und BaO (aus Nitrat gebildet) (Rammelsberg).

Monobaryumphosphit, Halbgesättigtes Baryumphosphit $Ba(H_2PO_3)_2$. Darstellung. 1. Man behandelt $BaHPO_3$ mit so viel H_3PO_3, dass eine Lsg. nicht erfolgt, und verdunstet das Filtr. im Vakuum

über H_2SO_4 (H. Rose, P. 9. 215). — 2. Eine Lsg. von H_3PO_3 **wird** mit so viel $Ba(OH)_2$ versetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht (Wurtz, A. 58. 66). — 3. Man behandelt $BaHPO_3$ mit so viel H_2SO_4, dass eine vollständige Zersetzung nicht eintritt (Wurtz). — 4. aus sauren Phosphiten durch Zersetzung mit H_2O (Rammelsberg. P. **132**. 496).

Körnige oder warzenförmige Kryst. mit 0,5, 1 und 2 H_2O (eine H_2O-Bestimmung ist nur in dem 2 Mol. erhaltenden Salze nach 4. ausgeführt worden). Beim Erhitzen entweicht H, PH_3, es bleibt ein Gemenge von Meta- und Pyrophosphat zurück.

Saure Baryumphosphite. $2(BaHPO_3).H_3PO_3.8H_2O$ kryst. aus der Lsg. von $BaHPO_3$ in der äquivalenten Menge H_3PO_3.

$2(BaHPO_3).3(H_3PO_3).2H_2O$ (Rammelsberg) entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer Lsg. von $BaHPO_3$ in H_3PO_3.

Baryumhypophosphat $BaPO_3$ entsteht durch Fällen von neutralem unterphosphorsaurem Natrium mit $BaCl_2$. Pulveriger Niederschlag, in H_2O schwer, aber nicht unlösl., ebenso in Essigsäure, leichter in HCl und Unterphosphorsäure. Wasserfrei, geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in Baryumpyrophosphat über. Die wässerige Lsg. wird durch den O der Luft nicht oxydirt (Salzer, A. **194**. 34).

Monobaryumhypophosphat $BaH_2P_2O_6$ entsteht 1. durch Lösen von neutralem Baryumsubphosphat in Unterphosphorsäure (Salzer, A. **194**. 34). — 2. 4 Thle. Natriumsubphosphat werden in 180 Thln. H_2O gelöst und heiss mit der heissen Lsg. von 5 Thln. $BaCl_2$ in 10 Thln. H_2O vermischt. Man filtr. sofort und kühlt ab (Salzer l. c.). Zur Reindarstellung löst man 16 g Dinatriumsubphosphat in 1 l H_2O und setzt 6 ccm HCl von 1,124 SG., und eine Lsg. von 12 g $BaCl_2$ (mehr als theoretische Menge) in 120 ccm H_2O hinzu. Nach 1 bis 2 Tagen ist das Auskrystallisiren beendigt. Der Niederschlag wird abfiltr., mit kaltem H_2O bis zur Entfernung alles Cl ausgewaschen und bei gewöhnlicher T. getrocknet. Man gewinnt 90% der theoretischen Ausbeute (Salzer, A. **211**. 92). — 3. Das Oxydationsprodukt von P an der Luft wird mit dem vierten Theil der zur Neutralisation erforderlichen Menge von $BaCO_3$ behandelt. Beim Erkalten kryst. das Salz aus (Joly, C. r. **101**. 1148). Zunächst bildet sich ein gallertartiger Niederschlag (Joly).

Klare, monosymmetrische Kryst. mit 2 Mol. Krystallwasser, werden beim Erhitzen trübe. In 1000 Thln. H_2O mit saurer Reaktion lösl. Beim Kochen der Lsg. tritt Abscheidung von neutralem oder basischem Salz ein. Bei 100° entweicht kein H_2O, dasselbe geht erst bei 140° fort. Beim Erhitzen auf höhere T. entsteht metaphosphorsaures Baryum (Salzer, A. **194**. 34). Daneben bildet sich H (Joly). Das Salz ist aus sehr verd. HNO_3 umzukryst. (Joly). Neutralisationswärme 56400 cal. (Joly, C. r. **103**. 1197). PO_3NaH (1 Mol. = 12 L.) + $\frac{BaCl_2}{2}$ (0,5 Mol. = 2 L.) bei 10,5°, gallertartiger Niederschlag (2 Min.) 0 cal., Umwandlung des Niederschlags und Krystallisation +2,38 cal. H_2PO_3 gel. + $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ gel. = $PO_3\frac{Ba}{2}H + H_2O$ +17,6 cal. (Joly, C. r. **103**. 1129).

Baryumorthophosphate. Monobaryumphosphat, Eindrittelgesät-s Baryumphosphat, Zweifachsaures Baryumphosphat $PO_4)_2 = Ba(H_2PO_4)_2$ entsteht aus $BaHPO_4$ und H_3PO_4. Aus der von $BaHPO_4$ in H_3PO_4 kryst. das Salz beim Abdampfen aus nmeyer, N. J. P. 7. 225).

Wasserfreie, weisse, trikline Kryst., die luftbeständig sind und reagiren. In der Glühhitze spaltet sich aus dem Mol. H_2O ab, steht eine schwammige Masse. Löst sich in wässerigen Säuren erfällt mit H_2O zu Phosphorsäure und Diphosphat (Berzelius, 2. 153). SG. bei 4° 2,911 bis 2,839 (Schröder).

P Gewicht des in 100 g H_2O von 50° aufgelösten, p des indert in Lsg. befindlichen Monobaryumphosphats, $\frac{p}{P}$ Koeffizient, r das Verhältniss des ohne Zersetzung gelösten Salzes ausdrückt, $\frac{s}{c}$ Verhältniss der Gesammtphosphorsäure s zur gebundenen horsäure c.

	Menge des Baryts	Menge der Phosphorsäure			p	$\frac{p}{P}$	R
		s	c	frei			
;	0,395	0,39	0,37	0,02	0,85	0,89	1,06
;	1,05	1,10	0,97	0,13	2,27	0,80	1,12
;	1,40	1,84	1,30	0,54	3,03	0,55	1,41
;	2,33	3,28	2,16	1,12	5,02	0,49	1,52
;	3,86	6,13	3,58	2,55	8,34	0,41	1,71
)	5,12	8,88	4,75	4,13	11,07	0,37	1,82
)	7,26	13,15	6,74	6,41	15,70	0,35	1,95
)	11,20	20,73	10,37	10,36	24,15	0,33	1,99

Wächst die Menge des Monobaryumphosphates von 1 bis 72, so be- das Verhältniss von Gesammt- und gebundener Phosphorsäure 1 : 2, konz. Lsg. mittelst eines Ueberschusses von Monobaryumphosphat osphorsäure und Baryt im Verhältniss 2 : 1: $3H_4BaP_2O_8 = 2BaHPO_4$ $H_4P_2O_8 + 2PO_4H_3$. Ein Drittel Phosphat zerlegt die anderen Drittel. Zwei Phasen: In der ersten wächst mit der Menge des baryumphosphates die unzersetzt gelöste Menge des Salzes in etrischer Proportion. Nach Zersetzung der Hälfte des ursprüng- Salzes ändert sich die Erscheinung. In der Flüss. scheinen über- Salze $BaH_4P_2O_8.PO_4H_3$ oder $BaH_4P_2O_8.2PO_4H_3$ vorhanden zu die an der Grenze allein enthalten sind (Joly, C. r. 98. 1274).

Dibaryumphosphat, Zweidrittelgesättigtes Baryumphos- , Einfachsaures Baryumphosphat, Sekundäres Baryum-phat $BaHPO_4$ entsteht 1. aus $BaCl_2$ und Na_2HPO_4. Fällt man mit Na_2HPO_4 und lässt den Niederschlag längere Zeit mit der in Lsg., so entsteht $BaHPO_4$ aus dem zuerst gebildeten $BaH_4(PO_4)_2$ zelius, A. 11. 114; Ludwig, A. P. [2] 56. 265). Zunächst ent- eine gallertartige Fällung (Joly, C. r. 103. 1129). — 2. Man $Ba_3(PO_4)_2$ mit H_3PO_4 (Erlenmeyer, N. J. P. 7. 225). — 3. Aus

$BaH_4(PO_4)_2$ und H_2O. Monobaryumphosphat scheidet mit H_2O $BaHPO_4$ aus (Joly, C. r. 98. 1274).

Eigenschaften. Weisses Pulver (Berzelius), aus saurer Lsg. erhalten, krystallin. (Skey, Ch. N. 22. 61). In 10000 Thln. H_2O (A. ch. [3] 51. 346), in 20570 Thln. von 20° lösl. (Bischof, Schw. 67. 39). Llösl. in NH_4Cl, NH_4NO_3, bernsteinsaurem Ammoniak (Rose, Brett, Wittstein), daraus durch NH_3 vollständig fällbar. Lösl. in $BaCl_2$, NaCl (Ludwig). In CO_2-haltigem H_2O nicht völlig lösl. (Setschenow, Ch. C. 1875. 97). Lösl. in H_3PO_4, HCl; schwieriger in Essigsäure (Bischof). Unlösl. in HNO_3; SG. 1,275; llösl. in mit zehnfachem Vol. H_2O verd. (Bischof); schmelzbar (Berzelius). PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 L.) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 4 L.) bei 10,4°, gallertartiger Niederschlag (2 Min.) 0 cal., Krystallisation (6 Min.) +1,21 cal., PO_4H_3 + $Ba(OH)_2$ gelöst = PO_4BaH (gallert.) +26,6 cal., kryst. 27,8 cal. (Joly). Neutralisationswärme 27300 (Joly, C. r. 103. 1197). Zersetzlich mit NH_3 unter Zurücklassung von $Ba_5P_4O_{15}$ (Berzelius). Absorbirt in H_2O suspendirt SO_2 und liefert $BaSO_3$ und H_3PO_4. Beim Kochen entweicht SO_2, nach Gerland (J. pr. [2] 4. 125) entsteht ein Niederschlag von BaO, SO_2, P_2O_5. Durch Alkalikarbonat zersetzlich beim Kochen. Vierstündiges Kochen mit K_2CO_3 zerlegt 46,82, mit Na_2CO_3 25,44 Thle.

Tribaryumphosphat, Gesättigtes, tertiäres, normales, neutrales Baryumphosphat $Ba_3P_2O_8$ = $Ba_3(PO_4)_2$ entsteht 1. durch Fällung von $BaCl_2$ mit Na_3PO_4 (Graham, P. 32. 49). — 2. Man setzt zu einem Gemisch von $BaCl_2$ und NH_3 Na_2HPO_4 und wäscht den Niederschlag vor Luft geschützt aus: $3BaCl_2 + 2HNa_2PO_4 + 2NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 4NaCl + 2NH_4Cl$ (Rammelsberg, P. A. 64. 251, 405; 68, 383; Chem. Abhandl. 121). — 3. Man giesst Natriumphosphatlsg. in einen grossen Ueberschuss von Barytwasser (Villiers, C. r. 104. 1103).

Kryst. mit 1 Mol. H_2O (Rammelsberg). Bildungswärme $0,5Ba_3P_2O_8.H_2O$ körnig +39000 cal. (Joly, C. r. 104. 1702). Löst sich in HCl unter Abscheidung von $BaCl_2$ und Bildung von $BaH_4P_2O_8$ oder bei HCl-Ueberschuss von H_3PO_4. Beim Verdampfen der Lsg. entsteht ein Doppelsalz von $Ba_3(PO_4)_2$ und $BaCl_2$ (Erlenmeyer, N. J. P. 7. 225). In wenig H_2O suspendirt entsteht beim Behandeln mit SO_2 $BaSO_3$ und Monobaryumphosphat (Rotondi, B. 1882. 1441). Neutralisationswärme 68400 und 100800 cal. (Berthelot, C. r. 103. 911).

Baryumkaliumphosphat $KBaPO_4$ entsteht durch Erhitzen von Kaliumsilikat mit Barytwasser und Zusatz einer Mischung von Kaliumphosphat und -silikat. Würfelförmige Kryst. mit $10H_2O$ (de Schulten, C. r. 96. 706).

Baryumnatriumphosphat $BaNaPO_4$ entsteht 1. durch Fällung von $BaCl_2$ mit Natriumphosphat und Hinzufügen von Barytwasser zu der sauren Lsg. bis zur dauernden Neutralität (Villiers, C. r. 104. 1103), oder 2. durch Einwirkung von Barytwasser auf Natriumphosphat (Villiers l. c.). Nach 1. abgerundete Körner, nach 2. völlig amorph (Villiers l. c.). Kryst. mit $18H_2O$. Reguläre Tetraëder. Bildungs-

me: +50800 cal. (Joly, C. r. 104. 1702). Wird von kaltem H_2O ıt angegriffen, von heissem H_2O zersetzt (Villiers l. c.).

Baryumphosphat und Chlorbaryum $3Ba_3(PO_4)_2 + BaCl_2$ kommt als rytapatit in der Natur vor. Zur Darstellung schmilzt man $Ba_3(PO_4)_2$ überschüssigem $BaCl_2$ zusammen. Glänzende, hexagonale Prismen ›ville und Caron, A. ch. [3] 67. 451).

Baryumpyrophosphat $Ba_2P_2O_7$ entsteht durch Fällung von $BaCl_2$ $Na_4P_2O_7$ oder von $H_4P_2O_7$ mit Barytwasser (Hess, P. 18. 71; hwarzenberg, A. 65. 143). Amorphes, weisses Pulver. Enthält [ol. H_2O, das bei 100° nicht entweicht (Schwarzenberg). Wlösl. H_2O, lösl. in $H_4P_2O_7$, HCl, HNO_3, nicht in Essigsäure, $Na_4P_2O_7$, [$_4$Cl. Aus der salzsauren Lsg. beim Neutralisiren nicht wieder fäll- (Birnbaum, Z. [2] 7. 139). Löst man $Ba_2P_2O_7$ in so wenig [O_3, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt, so kryst. $Ba(NO_3)_2$ so lständig aus, dass die Flüss., nachdem sie im Wasserbade möglichst ız. worden, sehr nahe die Zusammensetzung $2H_3PO_4 + H_2O$ hat. n Pyrophosphorsäure enthält sie nichts mehr, von Baryt kaum eine ır. Wird eine Lsg. von $Ba_2P_2O_7$ in HNO_3 zur Trockne verdampft l der Rückstand bis zum schwachen Glühen erh., so ist er eine kere, weisse, salpetersäurefreie Masse. Digerirt man ihn mit verd. 1, so bleibt ein Theil ungelöst. Dieser Theil schmilzt in der Glüh- ze zu einem klaren Glase und besteht aus metaphosphorsaurem ryum. Ein Theil des $Ba_2P_2O_7$ wird in saures Pyrophosphat $H_2BaP_2O_7$ wandelt; $Ba_2P_2O_7 + 2HNO_3 = H_2BaP_2O_8 + BaN_2O_6$ und dieses so- ın in Metaphosphat übergeführt: $H_2BaP_2O_7 = BaP_2O_6 + H_2O$. Von 0 Thln. $Ba_2P_2O_7$ wurden 20,3 Thle. BaP_2O_6 erhalten. In der Lsg. ren 9,58 Thle. P enthalten, verbunden mit 2,34 Thln. Ba zu $Ba_2P_2O_7$, dass 9,41 Thle. Ba als BaO vorhanden waren. Es war also vor- nden: $2Ba_2P_2O_7 = BaP_2O_6 + BaO$ (Rammelsberg, Chem. Abh. 5). Die Lsg. in SO_2 und H_2O oxydirt sich an der Lsg. zu Sulfat. H-Strom bei Weissglut entweicht PH_3, es bleibt $Ba_3(P_2O_6)_2$ (Struve, pr. 79. 348). Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht llständig in H_3PO_4 überzuführen (H. Rose, P. 76. 20).

Baryumtetraphosphat $Ba_3(P_4O_{13})$ entsteht aus $BaCl_2$ und $Na_6P_4O_{13}$ weder durch Zusammenschmelzen oder durch Fällung der wässerigen gn. (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 331). Unschmelzbares ystallpulver.

Monobaryummetaphosphat, Normales Baryummetaphosphat $(PO_3)_2$ entsteht durch Erhitzen von $BaCO_3$ mit überschüssiger H_3PO_4 316°. Weisses Pulver, in H_2O und verd. Säuren unlösl. Wird durch nz. H_2SO_4 zersetzt (Maddrell, A. 61. 61). Wird durch Alkali- bonate nicht zerlegt. Es ist zweifelhaft, ob sich das Salz von der taphosphorsäure oder einer ihrer Kondensationen ableitet (Fleit- ann, P. A. 78. 352).

Dibaryummetaphosphat $Ba_2(P_2O_6)_2$ entsteht durch Fällung von mmoniumdimetaphosphat mit überschüssigem $BaCl_2$ (Fleitmann, 78. 254) oder durch Stehenlassen der Lsgn. von Natriumdi

phosphat und $BaCl_2$. Krystallin. Pulver oder spiessartige Kryst. mit 4 Mol. H_2O. Bei 150° entweicht nur ein Theil des H_2O. Beim Glühen entsteht eine mit Na_2CO_3 nicht zersetzbare Modifikation des Salzes. In H_2O schwerlösl., durch HCl und HNO_3 nicht zersetzbar. Liefert mit Na_2CO_3 das Natriumsalz.

Tribaryummetaphosphat $Ba_3(P_3O_9)_2$ entsteht durch Versetzen einer Lsg. von 1 Thl. Natriumtrimetaphosphat in 10 bis 15 Thln. H_2O mit 2 bis 3 Thln. $BaCl_2$ in fast ges. Lsg. Das Filtr. wird zum Krystallisiren gebracht (Fleitmann und Henneberg, A. **65**. 313). Rhombische Prismen mit 6 Mol. H_2O (Lindbom, Lunds Univers. Arsskrift **1873**. 10). Reagirt neutral. Bei 100° entweichen 2 Mol., nach Lindbom 3 Mol., der Rest bei 180°. Unschmelzbar, geglüht in Säuren unlösl. In HCl llösl.

Baryumhexametaphosphat $Ba_3P_6O_{18}$ entsteht 1. aus $H_6P_6O_{18}$ und $Ba(OH)_2$ oder $BaCl_2$. Im ersteren Falle tritt sofort ein Niederschlag ein, im zweiten Fall erst später (H. Rose, P. A. **76**. 3); — 2. aus $Na_6P_6O_{18}$ und $BaCl_2$. Es entsteht entweder ein voluminöser Niederschlag oder bei Ueberschuss von $BaCl_2$ ein gallertartiger Niederschlag (Graham, P. A. **32**. 68). In überschüssigem $Na_6P_6O_{18}$ lösl. und hieraus nicht durch NH_3 fällbar (Rose), unlösl. in NH_4Cl (Wackenroder), in H_2O unter Zersetzung zu $Ba(H_2PO_4)_2$ lösl.

Baryum und Arsen.

Baryumarsenit $BaHAsO_3$ wird durch Fällung von Ba-Salzen mit arsenigsaurem Natrium erhalten. Weisses Pulver, in H_2O unlösl.

Baryumarseniat. Das saure Salz BaH_2AsO_4 entsteht aus $BaCl_2$ und $NaHAsO_4$ (Salkowski, J. pr. **104**. 139) und kann durch Lösen des amorphen Niederschlages in Essigsäure und Verdunstung der Lsg. in Kryst. erhalten werden (Schaefer, Z. ges. Naturw. **23**. 347; J. 1864. 237). Nach Salkowski (l. c.), Schiefer (l. c.), Kotschoubey und Setterberg (J. pr. **40**. 247) kryst. es mit $2H_2O$, während Berzelius und Mitscherlich $3H_2O$ angeben. Bei 120° entweichen $2H_2O$.

Das neutrale Salz $Ba_3(AsO_4)$ entsteht nach Langier und Field (Ch. C. **1858**. 737) quantitativ aus Arsensäure und überschüssigem Barytwasser oder $BaCl_2$ und neutralem Natriumarseniat bezw. Ammoniumarseniat. Lösl. in 2000 Thln. kaltem H_2O, in 33000 NH_3-Flüss., etwas lösl. in NH_4Cl, lösl. in Essigsäure.

$BaH_4(AsO_4)_2$ entsteht aus BaH_2AsO_4 und Arsensäure oder $Ba(OH)_2$ und Arsensäure im Ueberschuss.

Ein bedeutender Ueberschuss von Arsensäure gibt $BaO.2As_2O_5 + 4H_2O$. Mit NH_3 gibt BaH_2AsO_4 die Verbindungen $5BaO.2As_2O_5$ und $2(3BaO.As_2O_5) + 3H_2O = 2Ba_3(As_2O_4)_2 + 3H_2O$.

Die Baryumarseniate werden durch HNO_3 derartig zersetzt, dass neben dem Nitrat freie Arsensäure entsteht (Duvillier, C. r. **81**. 1251; A. ch. [5] 8. 250). Mit NH_3 werden die Doppelsalze:

$2BaNH_4AsO_4 + H_2O$, aus neutralem arsensaurem Baryum und NH_3 (Baumann), sowie

$Ba(NH_4)_2H_2(AsO_4)_2$ aus $Ba(NO_3)_2$, Arsensäure und NH_3 erhalten.

Baryumsulfarsenite. $BaS.As_2S_3 + 2H_2O$ entsteht (Nilson, J. pr. [2] **14**. 44) durch Lösen von As_2S_3 in $Ba(SH)_2$ und Verdunsten der gelben Lsg. als dunkelrothbraune, glänzende Masse, welche ein gelbes, in H_2O unvollständig lösl. Pulver gibt. Liefert mit HCl mehrere Stunden erh. die Verbindung

$BaS.6As_2S_3$.

Ein Baryumsulfarsenit, das sich nur durch Krystallwassergehalt von der beschriebenen Verbindung unterscheidet, wird durch Verdunsten einer mit Arsentrisulfid gerade ges. Lsg. von $Ba(SH)_2$ im Vakuum als dunkelgrüne, amorphe Masse erhalten, die jedoch nicht analysirt wurde.

$2BaS.As_2S_3 + 5H_2O$ besteht in zwei Modifikationen. a) Die graugrüne Verbindung wird durch Verdunsten einer mit As_2S_3 ges. Lsg. von $Ba(SH)_2$, welcher die gleiche Menge $Ba(SH)_2$, wie sie enthielt, zugesetzt war, gewonnen. Schwerlösl. Entsteht auch aus einer mit As_2S_3 ges. Lsg. von $Ba(SH)_2$, der man das doppelte Vol. $Ba(SH)_2$ zugesetzt hat, beim Verdunsten im Vakuum. b) Die indigoblaue Verbindung wird bei längerer Berührung des graugrünen Körpers mit der Mutterlauge erhalten. Die Substanz gleicht dem Indigo vollständig und wird auch beim Reiben fast kupferglänzend. Beim Eintrocknen mit der Mutterlauge wird der Körper weiss oder gelblichweiss und gibt ein krystallisirendes Produkt, wahrscheinlich $2BaS.As_2S_3 + 15H_2O$.

$2BaS.As_2S_3 + 3BaS.As_2S_5 + 8H_2O$ entsteht aus der Mutterlauge des vorigen Körpers in sehr grossen, diamantglänzenden, luftbeständigen, wahrscheinlich monoklinen Prismen mit Pyramidenflächen und Flächenpaaren kombinirt. Das Salz entsteht auch durch Lösen von As_2S_5 in $Ba(SH)_2$.

$3BaS.As_2S_3 + 14H_2O$ wird durch Verdunsten der mit As_2S_3 ges. Lsg. von $Ba(SH)_2$, der man das doppelte Vol. $Ba(SH)_2$ zugesetzt hat, im luftleeren Raum erhalten. Nach Entfernung von $2BaS.As_2S_3 + 5H_2O$ entstehen schwach gelbliche, schwertförmig zugespitzte, oft quer abgestumpfte, platte Prismen, die an der Luft bald braun werden. In H_2O schwerlösl., beim Erhitzen mit blutrother Farbe lösl.

$2BaS.As_2S_3 + 15H_2O$. Die Mutterlauge des vorigen Körpers gibt monokline, quergestreifte, diamantglänzende Prismen mit Hemidoma und basischer Fläche. Gelblich, luftbeständig, schwerlösl. in kaltem H_2O, leicht in warmem mit rother Farbe.

Baryumsulfarsenatarsenit $3BaS.As_2S_5 + 2BaS.As_2S_3 + 8H_2O$ wird durch Sättigung einer konz. Lsg. von $Ba(SH)_2$ mit As_2S_5 gewonnen. Grosse, schwerlösl., schwach gelbliche, glasglänzende, längsgestreifte, prismatische Kryst., aus warmem H_2O umkrystallisirbar, schwerlösl. in kaltem H_2O.

Ein Baryumsulfarsenit $5BaS.2As_2S_2O_2 + 6H_2O$ entsteht beim Kochen der Mutterlauge von $2BaS.As_2S_3 + 5H_2O$ nach Entfernung eines geringen rothbraunen Absatzes. Nadelförmige, mikroskopische

Kryst. (J. pr. [2] 16. 93). Ursprünglich (J. pr. [2] 14. 44) für $3BaS.As_2S_3 + 2BaS.As_2S_3 + 6H_2O$ gehalten.

Konstitution:

```
     O\
Ba<    >
     S — As
     S /
Ba<
     S
       > As\
     S       \
Ba<            > S + 6H₂O.
     S       /
       > As/
     S
Ba<
     S
       \
     S — As
Ba<    /
     O/
```

Normales Baryumsulfarseniat $Ba_3As_2S_8$ wird als weisser, amorpher Niederschlag durch Zersetzung von Baryumsulfarseniat $Ba_2As_2S_7$ mit Alk. erhalten, während Baryumsulfarseniat $Ba_2(AsS_3)_2$ in Lsg. bleibt.

Baryumpyrosulfarseniat $Ba_2As_2S_7$ wird aus H_2S und Baryumarseniat gewonnen. Llösl. in H_2O, die Lsg. zersetzt sich in der Wärme.

Baryum und Antimon.

Baryumantimoniat $Ba(SbO_3)_2$ wird aus einer Lsg. von $BaCl_2$ durch Kaliumantimoniat als flockiger, bald krystallin. werdender Niederschlag gefällt, der in überschüssigem $BaCl_2$ etwas lösl. ist. Der aus siedend heisser Lsg. gefällte Niederschlag wird nicht krystallin. und enthält 6(5) H_2O (Heffter, P. A. 86. 418; 98. 293).

Baryumsulfantimoniat $Ba_3(SbS_4)O_2 + 6H_2O$ entsteht beim Lösen von frisch gefälltem Antimonpentasulfid in Schwefelbaryumlsg. und wird durch Alk. in weissen Nadeln gefällt, die an der Luft durch Oxydation schnell braun werden.

Baryum und Kohlenstoff.

Baryumkarbonat.

$BaCO_3$; MG. 196,71; 100 Thle. enthalten 69,57 Ba, 6,08 C, 24,35 O.

Geschichtliches. Das Vorhandensein eines Karbonates des Ba wurde 1782 von Bergman in seiner Sciagraphia regni mineralis vermuthet. 1783 entdeckte Withering bei Leadhills in Schottland das natürliche Vorkommen des $BaCO_3$. Dem Mineral wurde von Werner der Name Witherit gegeben.

Vorkommen. Als Witherit; als Alstonit zusammen mit $CaCO_3$.

Bildung und Darstellung. 1. Wasserfreie CO_2 wirkt auf BaO nicht bei gewöhnlicher T., sondern erst unterhalb Rothglut ein (H. Rose,

P. A. 86. 293). Bei 550° tritt die Reaktion unter Erglühen ein, wobei eine Steigerung bis zu 1200° erfolgt (Raoult, C. r. 92. 1110). — 2. Barytwasser absorbirt an der Luft CO_2. — 3. Zwischen $Ba(OH)_2$ und ges. Lsg. von K_2CO_3 findet keine Umsetzung statt, dieselbe erfolgt erst in verd. Lsg. (Karsten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 173). $KHCO_3$ erzeugt, in 20 Thln. H_2O gelöst, erst nachdem 80% verbraucht sind, eine Fällung mit $BaCO_3$. Beim Stehenlassen der klaren Lsg. bilden sich deutliche Kryst. (Rose). Auf der Einwirkung von K_2CO_3 beruht wohl auch die von Zoega (Kastn. 2. 17) beobachtete Bildung von Kryst. von $BaCO_3$, wenn man Barytkryst. in ein Gemisch von Kalilauge und Barytwasser gehängt der Einwirkung der Luft überlässt. — 4. Bei der Einwirkung von CO_2 auf BaS bildet sich zuerst neben $BaCO_3$ $Ba(SH)_2$. Bei weiterer Einwirkung von CO_2 entweicht aus letzterem H_2S und es entsteht wieder $BaCO_3$ (Rivière, Mulhouse Soc. Bull. 36. 438) $2BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2$ und $Ba(SH)_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + 2H_2S$. Die Reaktion verläuft nur langsam und nicht vollständig. Das so gewonnene $BaCO_3$ enthält stets S (Scheurer-Kestner, Mulhous. Bull. 36. 448). — 5. Man glüht ein Gemisch von $BaCl_2$ und NaCl, mit Na_2CO_3 (Brunner, D. 150. 375). — 6. $BaSO_4$ wird durch Na_2CO_3 beim Schmelzen, je nach den Bedingungen mehr oder weniger vollständig in $BaCO_3$ übergeführt. Eine gleiche Umsetzung erfolgt zwischen $BaSO_4$ und Na_2CO_3 unter hohem Druck. Lässt man einen Druck von etwa 6000 Atm. nur einige Augenblicke auf ein inniges Gemenge von 1 Thl. $BaSO_4$ und $3Na_2CO_3$ wirken, so wird 1% $BaSO_4$ in $BaCO_3$ verwandelt. Nach drei Pressungen sind 4,78, nach 6 Pressungen 9% $BaCO_3$ entstanden. Die chemische Wirkung hört mit dem Druck nicht auf, sondern schreitet noch etwa 14 Tage fort. Erh. man die durch Kompression erhaltenen Cylinder auf 120°, so ist der Betrag von $BaCO_3$ geringer, als wenn nicht erh. wird. Die Wärme übt daher eine dem Druck entgegengesetzte Wirkung aus (Spring, Bl. [2] 44. 166). — 7. Beim mehrstündigen Schmelzen von 10 Thln. $BaSO_4$, 2 Thln. Kohle und 5 Thln. K_2CO_3 entsteht $BaCO_3$, das beim Auslaugen mit H_2O zurückbleibt (Anthon, Repert. 59. 326). Lieber erh. fein gemahlenes $BaSO_4$ mit 1 Aeq. $CaCl_2$, 4 Aeq. Kohle und 0,5 Aeq. Fe (Drehspähnen) im Flammofen. Die gebildeten Chloride werden aus der wässerigen Lsg. mit NH_3 und CO_2 oder Kalkmilch und gepresster CO_2 niedergeschlagen (D. 250. 69; D.R.P. Nr. 22364). — 8. $BaCl_2$ liefert in wässeriger Lsg. beim Erhitzen mit $MgCO_3$, während zugleich CO_2 eingeleitet wird, $BaCO_3$ (Daudenart und Verbert, B. 8. 169). Ebenso kann $BaCl_2$ beim Erhitzen mit $CaCO_3$ und CO_2 unter Druck in $BaCO_3$ übergeführt werden (Lieber). — 9. Die Lsg. von $Ba(OH)_2$ und $Ba(SH)_2$, welche man aus dem bei der Reduktion von $BaSO_4$ mit Kohle entstandenen BaS erhält, wird mit so viel Zucker oder Melasse versetzt, dass auf je 1 Mol. $Ba(OH)_2$ 1 Mol. Zucker kommt. Durch Aufkochen der Lsg. lässt sich das gebildete Baryumsaccharat niederschlagen. Dasselbe wird in H_2O suspendirt und CO_2 eingeleitet. Es bilden sich $BaCO_3$ und eine reine Zuckerlösung. Die von dem Baryumsaccharatniederschlage getrennte Flüss., welche neben $Ba(SH)_2$ die Nichtzuckerstoffe der Melasse enthält, wird nach dem Eindampfen calcinirt, wodurch gleichfalls $BaCO_2$ entsteht (Wackenroder, Monit. scient. [4] 1. 954). — 10. Man erh. Harnstoff mit verd. Lsg. von $BaCl_2$

auf 140° (Bourgeois, Bl. [2] 47. 81): $CO(NH_2)_2 + BaCl_2 + 2H_2O = BaCO_3 + 2NH_4Cl$.

Eigenschaften. Witherit kryst. rhombisch und ist mit Aragonit isomorph. Die Kryst., welche man durch mehrfaches Erhitzen von $BaCO_3$ mit NH_4Cl- oder $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. im Einschlussrohr auf 150 bis 180° oder durch Erhitzen von $BaCl_2$ mit Harnstoff auf 140° erhält, stellen lange, dünne, faserige Nadeln, bisweilen in sternförmiger Gruppirung dar (Bourgeois, Bl. [2] 47. 81). SG. 4,301 (Mohr), 4,302 (Karsten), 4,33, 4,30 H (Kopp), 4,565 (Filhol). Gefällt ein weisses Pulver, SG. 4,22 bis 4,37 H (Schröder). Schmilzt nach Pfaff im Knallgasgebläse bei 795° (Le Chatelier, Bl. [2] 47. 300). Löst sich in 400000 Thln. H_2O (Bineau, A. ch. [3] 51. 290), in 14137 Thln. von 16 bis 20°, in 15421 Thln. von 100° (Fresenius, A. 59. 117), in 12027 Thln. (Kremers, P. A. 85. 247). Gleiche Löslichkeit in NaCl-Lsg. Lösl. in NH_4Cl, NH_4NO_3, bernsteinsaurem Ammoniak in der Kälte (Vogel, J. pr. 7. 453; Brett, Phil. Mag. J. 10. 96; Wittstein, Repert. 57. 18; Wackenroder, A. 41. 315). 2 Mol. NH_4Cl lösen beim Kochen 1 Mol. $BaCO_3$ (Smith, Phil. Mag. J. 9. 450; Demarçay, A. 11. 251). Lösl. in K_2CO_3-Lsg. (Wackenroder, A. 24. 30), in konz. Lsg. von Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, nicht in $ZnCl_2$ (Karsten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 190). 100 Thle. CO_2-haltiges H_2O lösen 0,079 $BaCO_3$ (Bineau), 0,17 (Lassaigne), bei 4 bis 6 Atm. 0,725 g (R. Wagner, Fr. 6. 167). 1 l H_2O löst bei 16° und

Atm. Druck der CO_2	mg $BaCO_3$
0,000504	118,6
0,000808	144,6
0,00332	233,1
0,01387	387,3
0,0286	503
0,0499	615,6

(Schlösing, C. r. 75. 73). In geschmolzenem $NaNO_3$ sind 0,916% lösl. (Guthrie, Soc. 47. 94).

Beim Erhitzen mit Kohle im O-Strom flüchtig, verliert im Gebläse die gesammte CO_2 (Abich, P. A. 23. 314), namentlich in Gegenwart von $CaCO_3$ (Engelbach, A. 123. 255). Bei Rothglut nur in Gegenwart von H_2O zersetzlich (Priestley, Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 180; Rose, P. A. 86. 105). Mit H_2O gekocht unzersetzlich. Beim Glühen mit P zersetzt es sich nur theilweise (Dragendorff, Ch. C. 1861. 865). Durch Cl wird es in Gegenwart von H_2O zu $Ba(ClO_3)_2$ und $BaCl_2$ oxydirt (Bolley, Schweiz. polyt. Z. 4. 82). Fällt aus Lsgn. der Salze von Sn, Cd, Cu, Hg, Pd, Al, Zr, Mn, Co, Fe, Bi, U, Rh, Ir Hydroxyde oder Karbonate (Rose, P. A. 83. 133). Mit oxalsaurem Alkali entsteht kohlensaures Alkali und Baryumoxalat (Pettenkofer, Spl. 2. 23).

Zweidrittelgesättigtes Baryumkarbonat $2BaCO_3.CO_2$ erhielt Boussingault durch Fällen von $BaCl_2$ mit Urao (A. ch. 29. 288).

Baryumbikarbonat soll nach Schlösing (C. r. 75. 73) in der Lsg. von $BaCO_3$ in CO_2 vorhanden sein, kann aber nicht isolirt werden.

Baryumcyanid, Cyanbaryum $Ba(CN)_2$ entsteht 1. aus $Ba(OH)_2$ d HCN; 2. beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemisch n BaO und Kohle (aus $BaCO_3$) (Margueritte und Sourdeval, r. **50**. 1100; J. pr. **81**. 192); 3. aus Ferrocyanbaryum durch Glühen chultz, J. pr. **68**. 257) und Auslaugen der Masse. In H_2O schwer l., wird durch CO_2 unter Bildung von HCN zersetzt. Wasserdampf n 300° spaltet quantitativ den N als NH_3 ab (Margueritte und urdeval). Diese Reaktion soll auch technische Verwendung finden nnen. Newton (D. **183**. 447) liess sich die Anwendung des $Ba(CN)_2$ Stahlcementirung, die bereits Caron (C. r. 51. 564) gefunden, entiren.

Baryumrhodanid, Rhodanbaryum $Ba(CNS)_2$ entsteht aus $BaCO_3$ l HSCN oder aus NH_4SCN und $Ba(OH)_2$ (Meitzendorff, P. A. 63). Weisse, zerfliessliche Nadeln, nach Meitzendorff mit 2 Mol.), nach Tscherniac (B. **1892**. 9627) mit 3 Mol. Das wassertige Salz zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft, das wasserfreie milzt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung. Findet in der Färei Verwendung.

Baryum und Silicium.

Baryumsilikat $BaSiO_3$ findet sich im Brewsterit $H_4(SrBa)Al_2Si_6O_{18}$, rmotom $H_2(K_2Ba)Al_2Si_5O_{15}$, Hyalophan $K_2Ba, 2Al_2Si_6O_{24}$, auch Barytglas, einem Krystallglas, in welchem Ba das Pb vertritt. Aus d. Lsg. von Alkalisilikat fällt $BaCl_2$ amorphes, flockiges Metaikat $BaSiO_3 + xH_2O$. Dies ist in heissem H_2O nicht ganz unlösl., l. in HCl (Ammon, Ueber einige Silikate. Köln 1862). Pisani r. **83**. 1056; J. pr. **1876**. 230) erhielt bei jahrelangem Stehen von ytwasser in einer Glasflasche orthorhombische Prismen von $BaSiO_3$ $6H_2O$ (nach Chatelier, C. r. 92. 931 mit $7H_2O$), welche dem ieral Barytin gleichen. $BaSiO_3$ entsteht auch aus SiO_2 und schmeldem $Ba(OH)_2$ (Bloxam, Soc. 14. 143; J. **1861**. 110; Bourgeois, ch. [5] 29. 445). Das Orthosilikat Ba_2SiO_4 stellt Landrin ; es gibt mit H_2O $Ba(OH)_2$ und $BaSiO_3 + 6H_2O$, welches nach der wässerung das H_2O wieder aufnimmt (Bl. [2] 42. 82; J. **1884**. 1756). arz löst sich in weissglühendem BaO, die Schmelze erstarrt krylinisch (Mitscherlich, J. pr. 83. 485).

Kieselfluorbaryum $BaSiFl_6$; MG. 279,22; 100 Thle. enthalten 01 Ba, 10,02 Si, 40,97 Fl; entsteht aus Ba-Salzen und H_2SiFl_6, besten aus $BaCl_2$ (Stolba, J. pr. 96. 22). Mikroskopische, rakteristische Kryst., runde Säulen, an beiden Enden zugespitzt. bei 21° (H_2O von 21° = 1) 4,2794. 1 Thl. in 3392 und 3802 n. H_2O lösl. (Fresenius, A. 59. 120), bei 21° in 3262, 3289, 1, 3319 Thln. (Stolba), bei 17° in 3731 Thln. In kochendem) dreimal leichter lösl.: 1 Thl. in 1121, 1199, 1205 Thln. 1 Thl. sich bei 22° in 448 Thln. HCl (4,5%), 272 Thln. HNO_3 (8% N_2O_5), Thln. NH_4Cl (15%), 306 Thln. NH_4Cl (ges.); bei 20° in 1140 Thln. l (5%), 2185 Thln. NaCl (10%); in der Siedehitze in 349 Thln. l (10%), 563 Thln. ges.; bei 140° in 37219 Thln. 50%igen

16914 Thln. 33 1/3 %igem Alk. Bei 15° sind 0,0066 g in 100 g
0,036 g in 100 g 5%igem NaCl lösl. 1 Thl. $BaSiFl_6$ ist lösl. i

Theilen	Lösungsgemisch			
	Alk.	H_2O	HCl (20%)	H_2SiFl_6 (
5263	25	74,1	0,9	—
2860	25	70,8	4,2	—
39061	20	77,95	0,9	1,15
70679	25	73	0,9	1,1
3247	—	97,09	1,25	1,66

(Fresenius, Fr. 29. 144).

SG. der bei 21° ges. wässerigen Lsg. 1,00023. Wird
H_2SO_4, sowie Sulfate zersetzt. Na_2CO_3 und K_2CO_3 geben $BaCO_3$
SiO_2. Beim Glühen entsteht $BaFl_2$, mit NH_4Cl gemengt $BaCl_2$,
nicht quantitativ. NaOH reagirt nach: $BaFl_2SiFl_4 + 2Na_2O =$
$+ 4NaFl + SiO_2$ (Stolba).

Die Erdalkalien im Allgemeinen.

Ba, Sr, Ca bilden eine gemeinsame Gruppe des periodi
Systems, die zweite Familie desselben. Die allen drei Elemente
meinsamen Eigenthümlichkeiten wurden bereits früher erkannt,
halb sie unter dem Namen der Erden bereits im vorigen Jahrh
sammengefasst wurden. Nachdem die zusammengesetzte Natu
Erden festgestellt war, wurde den in den Erden enthaltenen Elem
der Name Erdalkalien gegeben. Das höchste AG. besitzt Ba 1
es folgte Sr 87,2, schliesslich Ca 39,9. Der Unterschied zwischen
AG. des Ca und demjenigen des Sr beträgt 47 (genau 47,3)
Differenz zwischen den AG. von Ba und Sr 50 (genau 49,6).
AG. des Sr 87,2 ist annähernd gleich der halben Summe der AG.
Ca 39,9 und Ba 136,8

$$\frac{39,9 + 136,8}{2} = \frac{176,7}{2} = 88,45.$$

Die SG. nehmen in der Reihenfolge der AG. zu:

	AG.	SG.
Calcium	39,9	1,57
Strontium . . .	87,2	2,5
Baryum	136,8	3,75

Die gleiche Beziehung besteht bei dem Werthe des Atom-

	AG.	Vol.
Calcium	39,9	25,4
Strontium . . .	87,2	34,9
Baryum	136,8	36,5

ıch in dem sonstigen physikalischen Verhalten finden sich Regel-
eiten. Der S. steigt vom Ba, das schwerer als Gusseisen schmilzt,
In der Farbe sind die drei Metalle einander gleichfalls sehr
am röthlichsten scheint Ca zu sein, Ba ist weisslich. Die
mente sind zweiwerthig, sie bilden die Oxyde RO und die all-
n Formeln der wichtigsten Verbindungen sind: MCl_2, $M(OH)_2$,
, MSO_4, $M_3(PO_4)_2$. Ausser den gewöhnlichen Oxyden der all-
n Formel MO sind bei allen drei Elementen noch O-reichere
ıngen der allgemeinen Formel MO_2, Superoxyde, deren Kon-
wohl derjenigen des Wasserstoffsuperoxyds analog ist, bekannt.
en Metalle zersetzen das H_2O, indem sich die Hydroxyde bilden.
ıoxyde verbinden sich sehr leicht mit H_2O zu den Hydroxyden.
ensatz zu den Oxyden der Alkalimetalle nehmen die Monoxyde
erfreien Zustande keine CO_2 auf, während die Hydroxyde dagegen
ht absorbiren. Ferner steht im Gegensatz zu den Verbindungen
alien die immerhin geringere Löslichkeit der Hydroxyde, sowie
nthümlichkeit derselben, in heissem H_2O weniger lösl. zu sein,
kaltem. Die Löslichkeit der Hydroxyde fällt vom Ba zum Ca

1 Thl. $Ba(OH)_2$ löst sich in 29 Thln. H_2O
1 „ $Sr(OH)_2$ „ „ „ 50 „ „
1 „ $Ca(OH)_2$ „ „ „ 778 „ „

e Hydroxyde sind starke Basen und bilden mit Säuren meist
rakterisirte Salze. Charakteristisch ist das gemeinsame Ver-
er Hydroxyde gegen Cl.
merkenswerth ist ferner die gemeinsame Unlöslichkeit bezw.
öslichkeit der Karbonate, Phosphate, Sulfate. Charakteristisch
r die Eigenthümlichkeit, dass die Karbonate nicht mit $(NH_4)_2CO_3$
leren NH_4-Salzen lösl. Doppelsalze bilden, daher im Gegensatz
lem die Elemente sonst ziemlich nahe stehen, durch $(NH_4)_2CO_3$
ıwart von NH_4Cl und NH_3 fällbar sind. Die Hydroxyde der
imetalle sind ferner durch die verschiedene Leichtigkeit unter-
, mit der sie H_2O verlieren und in die Oxyde übergehen.
ı $Ba(OH)_2$ nicht durch Glühen in BaO übergeht, ist dies beim
, noch leichter bei $Ca(OH)_2$ der Fall. Ebenso ist die Unbe-
eit der Karbonate im Gegensatz zu den Alkalien hervorzuheben.
ier fällt die Beständigkeit vom Ba zum Sr. Die Schwerlös-
der Sulfate fällt vom Ba zum Ca. $BaSO_4$ ist unlösl. in H_2O,
ıerklich lösl.

1 Thl. $BaSO_4$ löst sich in 800000 Thln. H_2O
1 „ $SrSO_4$ „ „ „ 7000 „ „
1 „ $CaSO_4$ „ „ „ 430 „ „

e Chloride und Nitrate sind durch ihre verschiedene Löslich-
Alk. charakteristisch unterschieden.

$BaCl_2$ ist in Alkohol unlösl.
$SrCl_2$ „ „ „ lösl.
$CaCl_2$ „ „ „ „

$Ba(NO_3)_2$ ist in Alkohol unlösl.
$Sr(NO_3)_2$ „ „ „ „
$Ca(NO_3)_2$ „ „ „ lösl.

Auch die Schwerlöslichkeit der Oxalate der **Erdalkalien ist** l merkenswerth. Während Baryumchromat schwerlösl. ist, sind Chromate des Ca und Sr bedeutend lösl. Auf die Verschiedenheit spektroskopischen Verhaltens sei gleichfalls aufmerksam gemacht. Beispiele der grossen Analogie in Zusammensetzung und Krystallfo der verschiedenen Verbindungen der Erdalkalien seien folgende B spiele angeführt: $Ba(OH)_2 . 8H_2O$, isomorph mit $Sr(OH)_2 . 8H_2O$ $BaO_2 . 8H_2O$, isomorph mit $SrO_2 . 8H_2O$ und $CaO_2 . 8H_2O$; $Ba(NO_3)_2 . 4H_2O$ $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$. Die thermochemischen Verhältnis sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Ca	Sr	Ba
M, Cl_2	170,2	184,6	194,2
M, Br_2	141,2	157,5	169,5
M, O	131,2	128,5	123,8
M, S	92,0	99,2	—
$MCl_2, 6H_2O$	21,8	18,6	—
MCl_2, Aq	17,4	11,1	2,1
MO, H_2O	15,5	17,7	22,3
MO_2H_2, Aq	2,8	11,6	12,3
MO, Aq	18,3	29,3	34,5
MN_2O_6, Aq	3,9	—4,6	—9,4
M, Cl_2, Aq	187,6	195,7	196,3
$M, 2HCl, Aq$	109,0	117,0	117,7
M, O, H_2O	146,7	146,2	146,0
M, O, Aq	149,5	157,8	158,3
$MO_2H_2Aq, 2HClAq$	27,9	27,6	27,8
MO, N_2O_5	59,0	78,5	88,5
MO, N_2O_5, Aq	62,9	73,9	79,1

Schellbach.

Beryllium.

Glycium, Glycinium.

Be; AG. 9,03; W. 2.

Geschichtliches. Beryllerde, Berylliumoxyd, wurde 1797 von uquelin im Beryll und Smaragd entdeckt. Die Isolirung des Metalls ang Wöhler und Bussy 1828; Debray stellte 1854 grössere ıgen davon dar. Genauer untersucht wurde Be von Nilson und tersson, Reynolds, Brauer, Humpidge, Krüss und Moraht.

Vorkommen. In Verbindung mit Al_2O_3 als Chrysoberyll oder nophan $BeAl_2O_4$ (Awdejew, Damour und Wiik, Naumann, ı. 1885. 436), in Verbindung mit SiO_2 als Phenakit Be_2SiO_4 (Hart-ll und Bischof), ferner im Beryll, Smaragd und Aquamarin $Al_2Si_6O_{18}$ (Naumann, Min. 678), Euklas $Be_2H_2Al_2Si_2O_{10}$ (Nau-nn, Min. 571), Leukophan $6NaFl + (BeCa)_{15}Si_{14}O_{43}$ (Rammels-g), Melinophan $6NaFl + 7(Ca.Be)_3Si_2O_7$ (Rammelsberg), in einigen loliniten, im Muromontit, Alvit, Arrhenit, Erdmannit, Sipylit (Mallet, . Am. J. [3] 14. 397), im untersilurischen Talkschiefer von Neu-ottland (Phipson, Ch. N. 24. 99; J. 1871. 1131), im Schwefel-sser von Fumades (Alais) (Béchamp, C. r. 62. 1088; J. 1866. 998; .elin-Kraut, 6. Aufl. 2. 588). Hautefeuille und Percey (C. r.). 487) gelang es 1800, Cymophan, Smaragd und Phenakit künst- darzustellen.

Darstellung. Beim Weissglühen von $BeCl_2$ mit K (Wöhler, A. 13. 577; Bussy, J. chim. med. 4. 455; Schw. 54. 241). Reynolds il. Mag. [5] 3. 38; Ch. C. 1877. 210) reduzirt mit Na. Debray ch. [3] 44. 5; J. 1855. 356) bringt in ein Glasrohr zwei oder mehrere Thonerde und Kalk gefertigte und dann stark geglühte Schiffchen, ı denen das erste mit $BeCl_2$, die übrigen mit Na beschickt sind. rauf wird im H-Strom erh. und das dampfförmige $BeCl_2$ durch das nelzende Na reduzirt. Durch Rothglühen von geschmolzenem $BeCl_2$ l Na in einem hohlen Cylinder von weichem Eisen mit 3 cm Wandstärke l Schraubenverschluss (Nilson und Pettersson, B. 1878. 381, 906; ıelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 588, 589). Durch Reduktion von BeO mit

Mg (Winkler, B. 1890. 120; vergl. dagegen Krüss und Moraht B. 1890. 730). Beim Erhitzen von Fluorberylliumkalium $BeFl_2$.K.l in einem Stahltiegel, wie ihn Nilson und Pettersson (P. A. [2] 4 554 bis 585) benutzt und beschrieben haben, mittelst berechneter Meng Na. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit H_2O be handelt und das ungelöst bleibende Be durch Dekantation vollständi ausgewaschen. Man erhält kleine hexagonale Kryst. von Be und pulver förmiges Metall; die ersteren könnten mit Hülfe von Thoulet'sch Lsg. isolirt werden (Krüss und Moraht l. c.; A. 260. 161).

Eigenschaften. Wöhler erhielt das Metall als dunke graues Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annahm. Weiss Metall, das bei einer T. unter 1000° schmilzt, sich schmieden und i der Kälte zu Blech aushämmern lässt (Debray l. c.) und in hexa gonalen Kryst. erhalten werden kann (Nilson und Pettersson l. c. Krüss und Moraht l. c.). SG. 1,64 (Nilson und Pettersson); 2, (Debray). Spez. Wärme 0,642 (Reynolds), 0,4079 (Nilson un Pettersson). Beim Erhitzen mit dem Löthrohr überzieht sich da Metall mit einer Oxydschicht, welche die weitere Oxydation verhindert das pulverförmige Be verbrennt mit lebhaftem Glanz. Das letztere lös sich leicht in verd. Säuren, konz. H_2SO_4 und HNO_3, das kompakte is in verd. HCl und H_2SO_4 ebenfalls llösl.; konz. HNO_3 löst in der Kält nichts und in der Wärme nur wenig. H_2O wird selbst bei Rothglu nicht zerlegt, in Kalilauge unter Entwickelung von H lösl. (Debray P. A. 13. 577; Roscoë-Schorlemmer, Lehrb. 2. 187).

Die Salze des Be sind farblos, wenn die Säure ungefärbt, un meist in H_2O lösl., einige nur unter Zersetzung in freie Säure, saure und basisches Salz. Die Lsgn. schmecken süsslich-herb und reagire sauer. Die Salze mit flüchtigen Säuren werden beim Glühen vollständig zerlegt. Schwefelalkalien fällen aus den Lsgn. der Salze $Be(OH)_2$ unte Entweichen von H_2S; gleiches Verhalten zeigen KOH und NaOH, nur is $Be(OH)_2$ im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., eine solche nich zu verd. Lsg. scheidet bei Zusatz von NH_4Cl sowie beim Kochen fa alles $Be(OH)_2$ aus (Pelouze, A. ch. [4] 7. 175; Gmelin, P. A. 50. 175 Schaffgotsch l. c. 50. 183). NH_3 gibt auch bei Gegenwart vo NH_4-Salzen eine Fällung von $Be(OH)_4$, im Ueberschuss des Fällungs mittels wlösl.; Glycerin, Weinsäure, auch Zucker beeinträchtigen di Fällung durch NH_3 (Toczinski, Bl. [2] 16. 254; J. 1871. 286). Baryt wasser zeigt ein den Alkalien analoges Verhalten, jedoch wird di Lsg. im Ueberschuss des Fällungsmittels durch Kochen nicht gefäll Alkalikarbonate fällen basisches Berylliumkarbonat, in einem grosse Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., ausgenommen Ammoniumkarbona in dem es ziemlich llösl. ist (Vauquelin, Schw. 1. 341, 59 Gmelin l. c.; Atterberg). Baryumkarbonat erzeugt nur beim Koch eine vollständige Fällung (Awdejew; Weeren). Berylliumsulfat gi erst beim Kochen alle H_2SO_4 an das Baryumkarbonat ab (Debra Rose, P. A. 83. 143; J. 1851. 302; vergl. auch Kobell, J. pr. 1. 9 Natrium- und Ammoniumphosphat, letzteres nur im Ueberschuss, gel einen weissen Niederschlag; der durch NH_4-Salz liefert nach d Lösen in HCl und darauffolgendem unvollständigem Neutralisiren i

H_3 und Kochen einen krystallinischen Absatz von Berylliumammonium-
hosphat (Rössler). Ferrocyankalium erzeugt einen gallertartigen
iederschlag (H. Rose). Natriumacetat, bernsteinsaures Alkali geben
it Be-Salzen ebenfalls Fällungen (Persoz, Chim. molécul. 388;
oczinsky, Joy, Rössler, Gmelin-Kraut, 6. Aufl. II. 594).
as Be-Spectrum zeigt folgende Linien: $\lambda = 3320{,}1$; 3129,9; 2649,4;
93,2; 2477,7 (Hartley, J. 1887. 346); darunter zwei charakteristische
aue Linien, deren Wellenlänge nach Kirchhof und Thalén 4572
d 4488 ist; diese Linien sind jedoch nicht sichtbar, wenn $BeCl_2$ im
ktrischen Flammenbogen verflüchtigt wird (Bunsen, Roscoë-
horlemmer, Lehrb. d. Chemie 189).

Atomgewicht. Das Aequivalent des Be wurde von Krüss
d Moraht = 4,514, mithin Be = 9,028, O = 15,96; 9,03 (Meyer
d Seubert, Atomgewichte der Elemente 1883), oder = 9,05, O = 16
rechnet (B. 1890. 2556; A. 262. 38 bis 61). Nilson und Petters-
n (B. 1884. 987) fanden das AG. = 9,081 (O = 15,96); Awdejew
. A. 56. 101) = 9,22. Durch die Untersuchungen von Nilson und
ettersson (l. c.), sowie durch die von Humpidge (Proc. R. Soc.
9. 1 bis 19) erscheint die Zweiwerthigkeit des Elementes, vollkommen
n Anforderungen des periodischen Systems entsprechend, erwiesen
ergl. auch Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. 3. 1226; Gmelin-Kraut,
Aufl. 2. 590).

Beryllium und Wasserstoff.

Ein rothglühendes Gemenge von BeO und Mg absorbirt H; das
tstandene hellbräunlichgraue Produkt entwickelt in Berührung mit
ft unangenehmen Geruch, mit kaltem H_2O wenig, mit kochendem
utlich, mit HCl stürmisch H. C. Winkler fand darin 19,46 Be,
33 H, 33,42 Mg und 46,79 O und folgt daraus die Zusammensetzung
H.BeO + Mg.MgO (B. 24. 1972a).

Beryllium und Sauerstoff.

Berylliumoxyd, Beryllerde, Süsserde, Glycine BeO;
G. 24,99; mit 36,13 Be und 63,87 O. Feingepulverter Beryll
rd mit dem halben Gewicht Kohle und Oel zu einem Teig an-
rührt und in einer in einem hessischen Tiegel befindlichen tubu-
ten Thonretorte bei Luftabschluss geglüht. Bei Rothglut leitet
n sodann Cl in den Tubus der Retorte. In der heissen Retorte
eibt nur $BeCl_2$, das durch Sublimation gereinigt wird, während
uminiumchlorid, Chlorsilicium und CO entweichen (Debray, A. ch.
] 44. 5; J. 1855. 356). Durch Schmelzen eines innigen Gemisches
n 1 Thl. gepulverten Beryll und 2 Thln. K_2CO_3 in einem Platin-
er Graphittiegel, Behandeln der Schmelze mit H_2SO_4, Verjagen der
erschüssigen Säure, Beseitigen der SiO_2, Auflösen des Rückstandes

in H_2O und Eindampfen des Filtr. Das gebildete Aluminiumsulfat lässt man zum grössten Theil auskryst., tropft die Mutterlauge in heisse, konz. Ammoniumkarbonatlsg., lässt eine Woche im verschlossenen Gefäss stehen und filtr. Eisenhydroxyd und Thonerde verbleiben auf dem Filter; aus dem Filtr. wird BeO durch Kochen gefällt. Durch öfteres Wiederholen der Behandlung mit Ammoniumkarbonat wird BeO schliesslich rein erhalten (Vauquelin l. c.; Joy, Sill. Am. J. [2] **36.** 83; J. pr. **92.** 229; J. **1863.** 676; Nilson und Pettersson l. c.; Klatzo, J. pr. **107.** 227; J. **1868.** 208; **1869.** 256, 1216).

Leukophan wird nach Entfernung der etwa vorhandenen Turmalinkryst. fein gepulvert und in einer Platinschale zur Entfernung von Fl mit überschüssiger H_2SO_4 behandelt; durch Erhitzen wird sodann der grösste Theil der überschüssigen H_2SO_4 wieder entfernt. Nach nochmaliger gleicher Behandlung wird der Rückstand mit H_2O ausgekocht, filtr. und in oben beschriebener Weise mit Ammoniumkarbonatlsg. weiter behandelt. Der aus der Lsg. durch Kochen in einer Platinschale erhaltene Niederschlag wird in HCl gelöst, die Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von reiner konz. Salmiaklsg. versetzt, dann mit NH_3 gefällt und in einer Pt-Schale gekocht (Weeren, P. A. **92.** 103; J. pr. **62.** 301; Joy, Sill. Am. J. [2] **36.** 84; Klatzo, Inaug.-Diss. Dorpat 1868; J. pr. **106.** 228). Die nach dem Filtriren erhaltene Lsg. wird mit Schwefelammonium behandelt (Gmelin, P. A. **50.** 175; Schaffgotsch, P. A. **50.** 183; vergl. dagegen Weeren, P. A. **92.** 98; Hofmeister, J. pr. **76.** 1), der Niederschlag in kalter Kalilauge gelöst, die Lsg. filtr. und gekocht. Die so erhaltene Fe-haltige Beryllerde wird in HCl gelöst, wieder mit Ammoniumkarbonat behandelt und nach dem Vorschlage von Humpidge (Proc. R. Soc. **39.** 1) mit einem starken Dampfstrom behandelt, bis die Ausscheidung von BeO beendet ist, letztere wird nochmals in konz. HCl gelöst und mit NH_3 gefällt und geglüht (Krüss und Moraht, B. **1890.** 727 bis 730; A. **260.** 161 bis 193). Andere Darstellungsmethoden siehe Berthier (A. ch. **50.** 371; Böttinger, A. **51.** 397), Joy (l. c.), Gibbs (Sill. Am. J. [2] **37.** 355; J. **1864.** 684), Scheffer (A. **109.** 146).

Weisses, leichtes, voluminöses, geschmackloses Pulver (Debray l. c.). SG. 3,016 (Nilson und Pettersson, B. **1880.** 1461). Im Knallgasgebläse unschmelzbar (Caron, C. r. **66.** 850; J. **1868.** 978), wird durch Erhitzen mit Mg leicht zu Metall reduzirt (Winkler, B. **1890.** 120a). Ebelmen (C. r. **32.** 710; A. Ph. **80.** 211; J. **1851.** 15) will durch heftiges Glühen von Berylliumsilikat mit überschüssigem K_2CO_3 die BeO in hexagonalen Kryst., härter als Quarz und Smaragd (SG. 3,02 bis 3,06), erhalten haben. Mikroskopische Kryst. erhielt Debray (A. ch. **44.** 15) durch Glühen von Berylliumsulfat oder -karbonat, ferner H. Rose (A. **80.** 213) durch Glühen von BeO. In H_2O ganz unlösl., in verd. Säuren um so leichter lösl., je weniger heftig es erh. wurde. Siedende, konz. H_2SO_4 löst es leicht, schmilzt man es mit einem Alkali, so geht bei der Behandlung mit H_2O Be in Lsg. (Roscoë-Schorlemmer, Lehrb. **2.** 188). BeO wird durch Glühen mit überschüssigem $(NH_4)Cl$ als $BeCl_2$ verflüchtigt (H. Rose, P. A. **74.** 571). SG. 2,967 (Ekerberg), nach dem Glühen 3,027 bis 3,09 (H. Rose, P. A. **74.** 433; J. **1847/48.** 398). Spez. Wärme 0,2471 (Pettersson).

Berylliumhydroxyde. Beryllerdehydrat $Be(OH)_2$; MG. 42,95; mit ;,18 BeO, 41,82 H_2O; entsteht beim Zusammenschmelzen von BeO mit .kalihydrat, Behandeln der Schmelze mit H_2O und Kochen der filtr. Lsg. .er beim Fällen einer heissen Be-Lsg. mit NH_3; der auf die eine oder .dere Weise erhaltene Niederschlag wird bei 100° getrocknet (Atter- ›rg, Sv. Vet. Ak. Handl. **1873**. 12. Nr. 5; J. **1873**. 257; Öfers. Sv. et. Ak. Förh. **1875**. Nr. 7; Bl. [2] **24**. 358; Weeren, P. A. **92**. 91; **1854**. 336).

$3Be(OH)_2 + H_2O$. Man fällt eine Be-Lsg. mit NH_3 und trocknet ›n Niederschlag neben H_2SO_4 und Kalk (Atterberg l. c.; Schaff- ›tsch, P. A. **50**. 183).

$3Be(OH)_2 + 7H_2O$ entsteht durch Fällen einer Be-Lsg. mit NH_3, ressen und Trocknen des Niederschlages an der Luft (Atterberg l. c). risch gefällt gelatinös, nach dem Trocknen weisses Pulver, das aus der uft CO_2 anzieht. In Säuren, die lösl. Salze damit bilden, llösl., besonders frisch gefälltem Zustande, desgl. in Alkalilauge und Ammonium- ırbonatlsg.; das durch NH_3 abgeschiedene Hydrat löst sich auch nach ›m Kochen in Alkalilauge, während aus einer alkalischen Lsg. durch ochen abgeschiedenes Hydrat in Kalilauge und Alkalikarbonatlsg. anz unlösl. ist (Gmelin, Debray). Beim Erhitzen verliert das ydrat alles H_2O (Atterberg, Schaffgotsch, Weeren l. c.; Gmelin- .raut, 6. Aufl. **2**. 593; Graham-Otto, 5. Aufl., **2**. und **3**. [2] 700). 'eber Löslichkeit in CO_2-haltigem H_2O vergl. Sestini (G. **20**. 313) nd Roscoe-Schorlemmer (**2**. 189).

Beryllium und Chlor.

Berylliumchlorid. Chlorberyllium $BeCl_2$; MG. 79,77; mit 11,32 Be, ›9,68 Cl: entsteht durch Verbrennen von Be in Cl (Wöhler, P. A. **13**. ›77; Debray, A. ch. [3] **44**. 5; J. **1855**. 356). Man glüht BeO mit ›ohle in Cl (Wöhler, Bussy, J. chim. méd. **4**. 455). Durch Glühen ›n BeO in HCl (Debray) oder von Berylliumsulfat oder -karbonat ›it NH_4Cl (H. Rose, P. A. **74**. 571). — Glänzende Nadeln, die zu einer ›aunen Flüss. schmelzen und bei höherer T. ein Sublimat von weissen ›adeln liefern, in H_2O unter starker Erwärmung, selbst unter Zischen ›sl.; S. 585 bis 617° (Carleton-Williams, Soc. **1880**. [1] 125; ›öhler, H. Rose l. c.).

$BeCl_2 + 4H_2O$ entsteht beim Lösen von $BeCl_2$ in H_2O (H. Rose, ›öhler, Bussy l. c.). Man löst BeO in HCl und lässt die Lsg. ›nter einer Glocke neben H_2SO_4 verdunsten, freie HCl in der Lsg. ›egünstigt die Krystallisation (Vauquelin, Crell, A. **1798**. [2] 422; ›chw. **1**. 341, 590; Debray, Atterberg l. c.; Awdejew, P. A. ›6. 101). Anscheinend monokline, zerfliessliche Tafeln, die bei 100° ›$_2$O und HCl verlieren (Atterberg), beim Glühen BeO hinterlassen ›Berzelius) und sich leicht in H_2O und Alk. lösen; mit wasser- ›eiem Ae. erhält man grosse, hexagonale Prismen von der Formel ›$eCl_2.2(C_4H_5)_2O$ (Atterberg, Vauquelin).

Basische Berylliumchloride. Berylliumoxychlorid $3BeCl_2 + 2Be(OH)_2$. ›an löst BeO in HCl und dampft zur Trockne ein (Berzelius, P. A.

8. 187; Schw. 15. 296). Entsteht auch beim Sättigen einer Berylliumchloridlsg. mit Berylliumkarbonat (Atterberg l. c.). — Gummiartige Masse (Berzelius).

$BeCl_2 + 2Be(OH)_2 + 30H_2O$ wird erhalten durch Kochen einer Lsg. von $3BeCl_2 + 2Be(OH)_2$ für sich oder mit BeO (Berzelius l. c.). Beim unvollkommenen Fällen einer Lsg. von $3BeCl_2 + 2Be(OH)_2$ mit NH_3 (?) (Atterberg l. c.). Weisse Flocken, die sich beim Auswaschen mit H_2O zersetzen (Berzelius, Atterberg).

Berylliumchlorat. BeO löst sich in Chlorsäure, die Lsg. zersetzt sich beim Abdampfen (Atterberg l. c.; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 602).

Berylliumperchlorat $Be(ClO_4)_2 + 4H_2O$ entsteht durch Behandeln von Berylliumsulfat mit Baryumperchlorat (Atterberg l. c.; Marignac, A. ch. [4] 30. 45; J. 1873. 259); lange, sehr zerfliessliche Nadeln, die bei 100° Dämpfe von Ueberchlorsäure verlieren und nach dem Glühen BeO hinterlassen (Marignac, Atterberg l. c.).

Beryllium und Brom.

Berylliumbromid, Bromberyllium $BeBr_2$ entsteht beim Erhitzen von Be in Br-Dampf (Wöhler, P. A. 13. 577); lange, weisse, schmelzbare Nadeln, die sich in H_2O unter starker Erwärmung lösen (Wöhler l. c.).

$BeBr_2 + xaq$ (?) entsteht durch Lösen von BeO in HBr (Berthemot, A. ch. 44. 394); Kryst. (Berthemot, vergl. dagegen Attèrberg).

Berylliumoxybromid (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205).

Berylliumbromat. Darstellung dem Chlorat entsprechend (Marignac l. c.); zerfliessliches Gummi (Marignac).

Beryllium und Jod.

Berylliumjodid, Jodberyllium BeJ_2 (?) entsteht beim Erhitzen von Be in J-Dampf (Wöhler l. c.; Debray l. c.). Weisse, schmelzbare, sehr flüchtige Nadeln, die sich in H_2O unter starker Erwärmung lösen (Wöhler). Wird beim Erhitzen in J und BeO zerlegt (Debray).

Berylliumoxyjodid (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205).

Berylliumjodat. Darstellung und Eigenschaften entsprechen dem Chlorat (Marignac).

Berylliumperjodate. **$Be_3(JO_5)_2 + 11H_2O$** scheidet sich aus einer Lsg. von Berylliumkarbonat in wässeriger Ueberjodsäure aus (Atterberg l. c.); rektanguläre Tafeln, die sich beim Kochen mit H_2O, ohne sich zu lösen, in unlösl. basisches und lösl. saures Salz zersetzen, das beim Abdampfen als eine glasartige Masse zurückbleibt. In HNO_3 llösl. (Atterberg).

$Be_3(JO_5)_2 + 13H_2O$ wird aus der Mutterlauge des eben beschriebenen Salzes durch Fällen mit basischem Berylliumsulfat erhalten (Atterberg l. c.); unlösl. schweres Krystallpulver (Atterberg).

Beryllium und Fluor.

Berylliumfluorid, Fluorberyllium entsteht beim Auflösen von 'O in wässeriger HFl und Eindampfen bei gelinder Wärme (Berzelius, . Vetensk. Akad. Handl. **1823**. 302); beim Zersetzen von Berylliumfat mit $MgFl_2$ (Cossa und Pecile, Kryst. Z. **1**. 211); durchsichtiges ımmi, das unter 60° klar bleibt, bei 100° unter Verlust von H_2O ı milchweiss färbt; beim Glühen entweicht neben H_2O HFl; in H_2O h nach dem Glühen llösl. (Berzelius). Neutralisationswärme, erzelt durch Doppelzersetzung von $BeCl_2$ mit AgFl = 19,683 Cal. tersen, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 258).

Fluorberylliumkalium, Kaliumberylliumfluorid $BeFl_2$.KFl aus einer Lsg. von $BeFl_2$.2KFl (s. d.) und überschüssigem $BeFl_2$ .rignac, A. ch. [4] 30. 45). Harte, glasige Rinde mit warzig stallischer Oberfläche (Marignac, Gmelin-Kraut 6. Aufl. **3**. 605).

$BeFl_2$.2KFl entsteht beim Vermischen von Berylliumchlorid mit l und Umkrystallisiren aus heissem H_2O (Berzelius, Gmelinut l. c.). Aus einer Lsg. von $BeFl_2$ und KFl (Awdejew, P. A. 101). Beim Auflösen von $Be(OH)_2$ und K_2CO_3 in HFl, vergl. egen Klatzo (J. pr. **106**. 230). Beim Auflösen von $Be(OH)_2$ in l und Versetzen mit reiner konz. KFl-Lsg. (Krüss und Moraht). Dünne, sechsseitige, rhombische Blättchen (Marignac); dekrepin beim Erhitzen und schmelzen bei Rothglut ohne H_2O-Verlust; 50 Thln. H_2O von 20° und 19 Thln. von 100° lösl. (Awdejew, rignac, Graham-Otto 5. Aufl. III. 702).

Berylliumnatriumfluorid $BeFl_2$.NaFl. Aus einer Lsg. von NaFl überschüssigem $BeFl_2$ (Marignac l. c.). Glasige Krusten und ırzen (Marignac).

$BeFl_2$.2NaFl. Aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Marigc l. c.). Kleine, harte, glänzende Kryst. (Marignac).

Berylliumammoniumfluorid $BeFl_2.2(NH_4)Fl$; MG. 121,29; mit 87 $BeFl_2$ und 61,13 $(NH_4)Fl$ bildet sich aus einem Lösungsgemisch der Salze (Marignac, A. ph. nat. [2] 46. 199). Glänzende, rhomche Kryst., dekrepitiren beim Erhitzen und entwickeln Dämpfe von $H_4)Fl$.

Beryllium und Schwefel.

Berylliumsulfid, Schwefelberyllium. Man erh. pulverförmiges mit S (Wöhler, P. A. 13. 577); graue, ungeschmolzene Masse, mit Säuren H_2S entwickelt (Wöhler).

Berylliumsulfit $BeSO_3$; MG. 88,788; mit 28,15 BeO, 71,85 SO_2 rüss l. c.). Man sättigt absoluten Alk. mit trockenem SO_2, löst rin frisch gefälltes $Be(OH)_2$ und verdunstet neben H_2SO_4 oder im akuum neben P_2O_5 (Krüss und Moraht, B. **1890**. 734; Attererg, Bl. [2] 24. 358; Berthier, A. ch. 50. 271; Böttinger, 51. 399). Weisse, aus mikroskopischen, hexagonalen Täfelchen beehende Substanz, die von H_2O unter Abscheidung von SO_2 sogleich

in ein basisches Salz zerlegt wird; liefert beim Glühen BeO (Krüss und Moraht l. c.).

Basische Berylliumsulfite. **$BeO.BeSO_3$**. Frisch gefälltes $Be(OH)_2$ wird in wässeriger SO_2 aufgelöst (Krüss und Moraht, Atterberg. Bl. [2] 24. 358). Zähes, farbloses Gummi.

$BeO.3BeSO_3$ entsteht beim Auflösen von $BeO.BeSO_3$ in Alk. und Zusatz von etwas Schwefeldioxydlsg. (Krüss und Moraht l. c.). Zähes, farbloses Gummi (Krüss und Moraht).

Berylliumdithionat BeS_2O_6 (?) entsteht durch Wechselzersetzung von Berylliumsulfat mit Baryumdithionat (Atterberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1873**. Nr. 5; J. **1873**. 257; Bl. [2] **24**. 358; Marignac, A. ch. [4] **30**. 45). Syrupartige Masse (Atterberg, Marignac).

Berylliumsulfat $BeSO_4$; MG. 104,85; mit 23,84 BeO, 76,16 SO_3; bildet sich beim Erhitzen von $BeSO_4 + 4H_2O$ (s. d.) (Graham-Otto, 5. Aufl. **3**. 704); wird bei Dunkelrothglut in BeO, O und SO_2 zerlegt (Debray l. c.).

$BeSO_4 + 4H_2O$; MG. 177,69; mit 14,06 BeO, 44,95 SO_3, 40,99 H_2O wird erhalten beim Auflösen von BeO oder $Be(OH)_2$ in überschüssiger verd. H_2SO_4, Abdampfen und Auswaschen mit Alk. Nach möglichster Absaugung des anhaftenden Alk. löst man den Rückstand in kaltem H_2O und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ein (Berzelius, P. **8**. 187; Nilson und Pettersson, B. **1880**. 1451; Krüss und Moraht, B. **1890**. 2553; Awdejew, P. A. **56**. 101). Glänzende, stark lichtbrechende Kryst. von octaëdrischem Habitus (Krüss und Moraht, Topsoë, A. W. **66**. [2] 1). SG. 1,725 (Topsoë); verwittern bei 40° (Debray) und blähen sich bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von H_2O auf, schmelzen schliesslich im Krystallwasser und hinterlassen wasserfreies Salz (Graham-Otto, 5. Aufl. **3**. 704); bei 100° entweichen 20,23% H_2O, bei 150° 10,01% und bei 180° alles H_2O (Atterberg l. c.). Beim Glühen erfolgt Zersetzung in SO_2, O und BeO (Debray). H_2O löst bei gewöhnlicher T. etwa ein gleiches Gewicht Salz, kochendes H_2O löst bedeutende Mengen; in verd. H_2SO_4 weniger lösl. (Debray), in gewöhnlichem Alk. etwas, in absolutem Alk. nicht lösl. Die wässerige Lsg. reagirt sauer und löst Zn unter Entwickelung von H (Debray, A. ch. **44**. [3] 5; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. **2**. 598; Weeren, P. A. **92**. 91).

$BeSO_4 + 7H_2O$ scheidet sich aus stark saurer Lsg. nach einem basischen Salz aus, wenn die Lsg. neben H_2SO_4 steht (Klatzo, J. pr. **106**. 233; Atterberg, Marignac l. c.); grosse, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und bei 100° 32%, bei 150° 14,34% H_2O verlieren (Klatzo).

Basische Berylliumsulfate. **$BeSO_4.Be(OH)_2 + 2H_2O$** oder $BeSO_4.BeO + 3H_2O$. Man kocht Berylliumsulfat mit Berylliumkarbonat, verd. mit H_2O und dampft ein (Berzelius, Schw. **15**. 296; Atterberg l. c.; Bl. [2] **19**. 497; J. **1873**. 257). Gummiartige Masse, die bei 200° $0,33H_2O$ verliert, den Rest bei höherer T., und in H_2O llösl. ist (Berzelius, Atterberg l. c.).

$BeSO_4.2Be(OH)_2 + 2H_2O$ oder $BeSO_4.2BeO + 4H_2O$ entsteht beim Auflösen von $BeCO_3$ in einer konz. Berylliumsulfatlsg. bis zur Sättigung und Eindampfen (Berzelius, Atterberg). Sprödes Gummi

:h dem Trocknen bei 100°, bläht sich beim Erhitzen auf und ver- t beim Glühen alle Säure. In H_2O nur unter Zersetzung lösl. ›rzelius, Atterberg l. c.).

$BeSO_4.8Be(OH)_2 + 6H_2O$ oder $BeSO_4.8BeO + 14H_2O$ entsteht aus er konz. Lsg. von $BeSO_4.2Be(OH)_2 + 2H_2O$ beim Verdünnen mit O (Berzelius l. c.). Weisses, leichtes Pulver, das beim Erhitzen ' 100° im Vakuum 13,47% H_2O verliert und beim Lösen in H_2O $Be(OH)_2$ und Berylliumsulfat zerlegt wird (Atterberg l. c.).

Berylliumkaliumsulfat $BeSO_4.K_2SO_4 + 2H_2O$; MG. 314,65; mit 32 $BeSO_4$, 55,26 K_2SO_4, 11,42 H_2O wird aus einem Lösungsgemisch ı 15 Thln. $BeSO_4$ und 14 Thln. K_2SO_4 erhalten (Marignac, A. ph. . [2] **46.** 193; Awdejew). Bildet Krystallrinden, verliert bei 100° ›s H_2O, wird beim Glühen nur unvollständig zersetzt, ist in H_2O nlich llösl. (Awdejew, P. A. **56.** 101; vergl. Klatzo, J. pr. ›. 236).

Saures Berylliumkaliumsulfat $BeH_2(SO_4)_2.K_2SO_4 + 4H_2O$. Aus em überschüssige H_2SO_4 enthaltenden Lösungsgemisch beider Salze ebray, A. ch. [3] **44.** 5; Atterberg l. c.). Feine Nadeln, die 100° 11,75%, bei 300° 3,31% H_2O und bei Rothglut H_2SO_4 ver- en.

Berylliumnatriumsulfat $3BeSO_4.2Na_2SO_4 + 12H_2O$ entsteht aus em Lösungsgemisch, das auf 1 Thl. Na_2SO_4 mindestens $1BeSO_4$ hält (Atterberg l. c.). Sternförmig gruppirte Nadeln (Atter- rg).

Berylliumammoniumsulfat $BeSO_4(NH_4)_2.SO_4 + 2H_2O$ scheidet sich › einer Lsg. beider Salze aus (Atterberg l. c.; J. **1873.** 257; . [2] **19.** 497).

Beryllium und Stickstoff.

Berylliumnitrat $Be(NO_3)_2 + 3H_2O$; MG. 186,69; mit 13,39 BeO, 75 N_2O_5, 28,86 H_2O entsteht durch Wechselzersetzung von $Ba(NO_3)_2$ $BeSO_4$ (Joy, Sill. Am. J. [2] 36. 90; J. **1863.** 676). Zerfliess- .e Kryst., die bei 60° schmelzen und bei 34° wieder fest werden, ›i sinkt die T. um 1 bis 2° und steigt dann rasch auf 58°; bei altendem Erhitzen auf 100° entsteht basisches Nitrat, während HNO_3 weicht (Ordway, Sill. Am. J. [2] 26. 205; J. **1858.** 111). Bei 200 250° entweicht alle HNO_3 und BeO bleibt zurück (Joy, vergl. ›quelin, Cr. A. **1798.** [2] 422).

Basische Berylliumnitrate. **$Be(NO_3)_2.Be(OH)_2 + 2H_2O$** oder $Be(NO_3)_2$. › $+ 3H_2O$ (?) entsteht durch längeres Erhitzen des neutralen Nitrates 100° (Ordway l. c.), durch Behandeln des neutralen Salzes mit ›O_3 (Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2. 602). Durchsichtiges, in H_2O lösl. ›mi (Ordway l. c.).

$Be(NO_3).2BeO$ entsteht beim Eintragen von $Be(OH)_2$ in Beryl- ›sulfatlsg. oder durch unvollständiges Zersetzen der letzteren mit ›$_3$ (Ordway l. c.). In H_2O lösl. Salz (vergl. Gmelin-Kraut l. c.; ›ham-Otto, 5. Aufl. 2. und 3. 705).

Beryllium und Phosphor.

Berylliumphosphid, Phosphorberyllium. Man verbrennt Be in P-Dampf (Wöhler, P. **13.** 577); graues Pulver (Wöhler).

Berylliumhypophosphit. BeO wird in wässeriger unterphosphoriger Säure gelöst; die Lsg. wird im Vakuum eingedampft (H. Rose, P. A. **12.** 86).

Berylliumphosphit entsteht beim Behandeln von $BeCl_2$ mit Ammoniumphosphit (H. Rose, P. A. **9.** 39). Weisser Niederschlag, der beim Erhitzen unter Feuererscheinung P-freien H entwickelt (H. Rose l. c.).

Berylliumorthophosphate. $Be_3(PO_4)_2 + 6H_2O$ entsteht durch Fällen einer Berylliumsulfatlsg. mit Natriumorthophosphat (Atterberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **1873.** 12. Nr. 5; Bl. [2] **24.** 358). Weisses voluminöses Pulver, das bei 100° 4 Mol. H_2O verliert und beim Glühen nicht schmilzt (Atterberg).

$BeO.P_2O_5 + 7H_2O$. Man löst BeO in Phosphorsäure und fällt mit Alk. (Atterberg l. c.). Halbflüss., allmählich fest und körnig werdende Masse, die bei 100° 12 Mol. H_2O verliert (Atterberg).

$3BeO.P_2O_5 + 4H_2O$. Man löst Berylliumphosphat in verd. Essigsäure und erw. Beim Erwärmen der Lsg. wird durch einen geringen Ueberschuss von Natriumphosphat Berylliumphosphat abgeschieden (Sestini, G. **20.** 313 bis 318). Weisser, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag (Sestini l. c.).

$5BeO.2P_2O_5 + 8H_2O$. Man fällt eine Lsg. von BeO in Phosphorsäure durch Alk. (Scheffer, A. **109.** 144; J. **1859.** 130); durch H_2O zersetzbares Gummi (Scheffer).

Saures Berylliumorthophosphat $BeHPO_4 + 3H_2O$. Man fällt eine Berylliumnitratlsg. mit Natriumphosphat (Scheffer, A. **111.** 144). Weisser Niederschlag (Scheffer).

Berylliumphosphatnitrat (?) entsteht durch Lösen von Berylliumphosphat in HNO_3 und Eindampfen zur starken Syrupkonsistenz (Graham-Otto, 5. Aufl. 2. und 3. 706). Gut ausgebildete, kleine Kryst.

Berylliumnatriumammoniumphosphat $BeO.Na_2O.(NH_4)_2O.P_2O_5$ (?). Man versetzt eine Lsg. von Berylliumnitrat mit $(NH_4)Cl$ und Natriumphosphat (Scheffer, A. **109.** 144; J. **1859.** 139). Weisser, körniger Niederschlag (Scheffer).

Berylliumammoniumorthophosphat. Man fällt eine Be-Lsg. mit überschüssigem Ammoniumphosphat, löst den Niederschlag in HCl, erw., versetzt mit NH_3 bis höchstens zu neutraler Reaktion und kocht (Rössler, Zeitschr. f. analyt. Ch. **17.** 148). Leichtes, lockeres Pulver, verliert beim Glühen NH_3 und H_2O; in kaltem H_2O unlösl., in heissem H_2O wlösl. (Rössler l. c.).

Berylliumpyrophosphat $Be_2P_2O_7 + 5H_2O$. Eine Lsg. von Berylliumnitrat wird mit Natriumpyrophosphat gefällt (Scheffer l. c.). Beim Glühen von $BeNH_4PO_4$ (Rössler, Zeitschr. f. anal. Ch. **17.** 148). Weisser, pulveriger Niederschlag (Scheffer).

Berylliumnatriumpyrophosphat (Persoz. A. **65.** 174; Atterberg l. c.).

Beryllium und Wismuth.

Berylliumwismuthjodid (Welkow, B. 7. 803).

Beryllium und Kohlenstoff.

Berylliumkarbonat $BeCO_3 + 4H_2O$. Man leitet CO_2 durch in H_2O endirtes $Be(OH)_2$, filtr. in einer CO_2-Atm. und verdunstet in trockener (Klatzo, J. pr. **106**. 242). Durchsichtige, schnell verwitternde tallhaut, die bei 100° alles H_2O und bei 200° die Hälfte der CO_2 ert.

Basische Berylliumkarbonate. $BeCO_3.2BeO + H_2O$ (bei 100°) ent- durch Fällen einer Berylliumsulfatlsg. mit überschüssigem Na_2CO_3 -kmann, Sill. Am. J. [2] **34**. 326).

Die aus einer Lsg. von $Be(OH)_2$ in Ammoniumkarbonat sich aus-denden Salze zeigen sehr verschiedene Mengen von BeO, CO_2 H_2O. Debray (l. c.) erhielt eine Verbindung von der Formel: $_3.BeO + 5H_2O$; Schaffgotsch (P. A. **1**. 83) $2BeCO_3.7BeO + 9H_2O$; ren (J. pr. 89. 118); $BeCO_3.2BeO + 3H_2O$; $2BeCO_3.7BeO + 10H_2O$; $O_3.18BeO + 14H_2O$.

Berylliumkaliumkarbonat bildet sich beim Digeriren von $Be(OH)_2$ einer Lsg. von K_2CO_3 und Zusatz von Alk. bis zur beginnenden ung der Lsg. (Debray l. c.). Kleine Kryst. (vergl. Gmelin-ut 6. Aufl. 3. 604; Graham-Otto 5. Aufl. 2. (3) 707).

Berylliumammoniumkarbonat $3BeCO_3.2(NH_4)_2CO_3$ (?) entsteht beim lösen von $Be(OH)_2$ in Ammoniumkarbonat, Kochen bis zur be-enden Trübung und Zusatz von Alk. (Debray, A. ch. [3] **44**. 5). H_2O sehr llösl. Kryst., die an der Luft Ammoniumkarbonat verlieren bray, Kraut, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 603).

Ferrocyanberyllium, Berylliumferrocyanid $2Be(CN)_2.Fe(CN)_2$. $e(OH)_2 + 7H_2O$. Darstellung siehe Atterberg l. c. (J. **1873**. 258), gl. Toczynski (Z. **1871**. 276), Beilstein 2. Aufl. **1**. 1118.

Beryllium und Silicium.

Berylliumorthosilikat Be_2SiO_4 kommt in der Natur als sehr seltenes neral, Phenakit, vor (Naumann-Zirkel 12. Aufl. 594). Rhom-edrische, glänzende, durchsichtige Kryst. vom SG. 2,96 bis 3 und Härte 7,5; werden von Säuren nicht angegriffen, unschmelzbar; en sich in Phosphorsalz langsam mit Hinterlassung eines Kiesel-lettes (Naumann-Zirkel). Ueber beryllhaltige Silikate vergl. utefeuille und Percey (C. r. **107**. 786 bis 789).

Berylliumnatriumsilikate. Es wurden folgende Salze erhalten:

$3BeO.Na_2O.3SiO_2$,

$3BeO.Na_2O.6SiO_2$,

$3BeO(Na_2O)_2.20,67$ bis $22,41 SiO_2$,
$3BeO.Na_2O.5SiO_2$,
$3BeO.Na_2O.6SiO_2$ (Hautefeuille und Percey, C. r. 110. 344).

Beryllium und Zinn.

Berylliumchloridzinnchlorid $BeCl_2.SnCl_4 + 8H_2O$. Darstellung siehe Atterberg (l. c.).

Beryllium und Kalium.

Kaliumberyllat $Be(OK)_2$ entsteht beim Sättigen von alkoholischer Kalilauge mit $Be(OH)_2$ und Eindampfen über H_2SO_4 und KOH im Vakuum (Krüss und Moraht, B. 1890. 733). Seidenglänzende, schneeweisse, sehr hygroskopische Masse (Krüss und Moraht l. c.).

Beryllium und Natrium.

Natriumberyllat $Be(OH)_2$ löst sich in Natronlauge (Schaffgotsch, Gmelin-Kraut l. c.).

Stavenhagen.

Magnesium.

(Magnium, Talcium.)

Mg; AG. 23,94; W. 2.

Geschichtliches. N. Grew stellte zuerst das Magnesium-
ıt aus dem Wasser der Mineralquelle von Epsom dar und beschrieb
ı seiner Schrift 1695: „De salis cathartici in aquis Ebshamensibus
ıliis contenti natura et usu". Valentin 1707 und Slevogt
əlten aus den Mutterlaugen der Salpeterplantagen und in dem seit
e des 17. Jahrh. als „Epsomsalt" bekannten Bittersalz die Magnesia
, die dann im Anfang des 18. Jahrh. als Heilmittel von Rom aus
en Handel kam. Lange Zeit wurde das Magnesiumoxyd oder die
nesia mit dem Kalk verwechselt, erst in den Jahren 1722 bis 1759
de durch die Untersuchungen von Fr. Hoffmann, Black, Berg-
an und Marggraf seine Verschiedenheit von diesem Körper nach-
iesen; nach ihrem Vorkommen im Bittersalz und Talk nannte man
Bitter- oder Talkerde (Bergmann, Opusc. 1. 365). 1808 ver-
ıte Davy Magnesiumoxyd bei Weissglut mit Hülfe von K-Dampf
:eduziren, da die Versuche, den elektrischen Strom zu verwenden,
lglos geblieben waren. Es gelang dies nur in sehr unvollkommener
ise, erst 1830 vermochten Liebig und Bussy (J. de Chimie médic.
41) aus dem Magnesiumchlorid das Metall nach der Wöhler'schen
miniummethode zu isoliren; Bunsen erhielt es 1852 auch auf
:trolytischem Wege.

Vorkommen. Im Mineralreiche sind die Verbindungen des Mg
r verbreitet. die wichtigsten sind: der Magnesit $MgCO_3$, Dolomit
$CO_3 + CaCO_3$, Kainit $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2 + 6H_2O$ oder $MgSO_4$ +
$l + 3H_2O$, Carnallit $MgCl_2.KCl + 6H_2O$, Kieserit $MgSO_4 + H_2O$;
ner die Silikate: Tremolith $(MgCa)SiO_3$, Amphibol, Amianth, Asbest,
ahlstein, Serpentin, Meerschaum, Talk, Speckstein. Auch viele andere
ikate enthalten Magnesia als wesentlichen Bestandtheil, wie Sapphirin,
urolith, Turmalin, Vesuvian, Granat, Melilith, Humit, Olivin, Pimelith,
:dierit, Sphenoklas, Villarsit etc.; als weniger wesentlich kommt
gnesia in den Glimmerarten, Augiten und Hornblenden vor. Periklas
eisenoxydulhaltige Magnesia, Brucit ist Magnesiumhydrat, Spinell

eine Verbindung von Magnesia mit Thonerde, Magnoferrit eine s mit Eisenoxyd, Hydrotalkit eine Verbindung von Magnesia, ' erde und H_2O, Pyaurit Magnesia, Eisenoxyd und H_2O. Bor Magnesium mit H_2O, $MgCl_2$, borsaurem Calcium + H_2O oder bors Manganoxydul + H_2O enthalten: Szaibelyit, Boracit, Hydrobo und Sussexit. Struvit ist wasserhaltige phosphorsaure Ammc magnesia; Lüneburgit Magnesiumphosphat und Borat; Wag Magnesiumphosphat + $MgFl_2$; Hörnesit und Rösslerit $Mg_3(AsO$ $8H_2O$; Berzeliit $(CaMgMn)_3(AsO_4)_2$; Blödit $Na_2Mg(SO_4)_2$ + 4 Löweit $2Na_2Mg(SO_4)_2 + 5H_2O$; Polyhalit $K_2Mg(SO_4)_2 + 2CaS$ $2H_2O$; Tachhydrit $CaMg_2Cl_6 + 12H_2O$; Nitromagnesit Mg(+ H_2O (?) und andere. In Mineralwässern, Soolquellen, im See sind Mg-Ssalze in grösseren Mengen enthalten; das H_2O des T Meeres enthält mehr $MgCl_2$ als NaCl. In den Pflanzen, besond den Samen, und im Thierkörper, besonders im Blut, in der Milc in den Knochen sind stets Mg-Verbindungen enthalten. Serpul grana, ein Röhrenwurm, enthält ziemlich bedeutende Mengen 13,5% $MgCO_3$ vom Gehalt an $CaCO_3$ (Gmelin-Kraut, Handb. 2. Ladenburg, Handwörterb. 7. 1; Kopp, Geschichte der Chen 52; Roscoë-Schorlemmer 190; Forchhammer, Om Söva Bestand. 1859. Kopenhagen; Ljubawin, Ж 1892. 1. 389).

Darstellung. In der Technik. Durch Einwirkung st elektrischer Ströme auf in geeigneten Gefässen befindliches, geschn nes Magnesiumchlorid oder Doppelchlorid (Bunsen, A. 82. 137; Grae D. 26. 962). Bei der elektrolytischen Zersetzung einer Lsg. von 228 $MgSO_4$ und 132 Thln. $(NH_4)_2SO_4$ in 39000 Thln. H_2O bei 69 bis (Gerhard, Engl. P. Nr. 16691) oder von organischen Mg-Verbind (Rietz und Herold, D. 58. 136 und Andere). Das auf die eine andere Weise erhaltene Metall wird durch Dest. in geeigneten Appa gereinigt (Muspratt, Hdb. d. techn. Ch. 3. Aufl. 4. 1054). Im Lab torium. Erh. $MgCl_2$ wird durch K-Dampf zerlegt (Bussy, J. Ch. 6. 141; Liebig, P. A. 19. 137). Durch Reduktion von $MgCl_2$, Mg KCl, Carnallit etc. beim Zusammenschmelzen mit Na unter Anwendun $CaFl_2$ oder $CaFl_2$ + NaCl als Flussmittel (Deville und Caron, [3] 67. 340; 101. 359, 632; J. pr. 71. 64; Ch. C. 1863. 993; J. 190; C. r. 44. 394; Wöhler, A. 101. 362; J. 1857. 149; Sons A. ch. [3] 67. 347; D. 170. 115; Matthiessen, Soc. 8. 107; J. 324; Schwarz, D. 169. 442; W. J. 1863. 5 bis 6; Tis C. r. 56. 848; J. pr. 90. 50; Reichardt, Jen. Z. 1. 499; J. 192; D. 176. 141; Hoyer, W. J. 1866. 1). Petitjean (I universelle 1868. Nr. 1 und 2. 177; D. 148. 371; J. 1858. 127) zirte Schwefelmagnesium mit Fe oder durch Glühen im Kohlenw stoffdampf. Bei der Einwirkung von K-Dämpfen auf in einem P rohre glühendes MgO und Behandeln des Rückstandes mit Hg (D Ein inniges Gemisch von Magnesit, Kohle und Eisenoxyd wird bi starke Weissglut erh., dabei wird das durch Reduktion entsta Mg verflüchtigt (Puettner, D.R.P. Nr. 31319). Beim Glühen Ferrocyanmagnesium mit Na_2CO_3 soll sich Cyanmagnesiumcyanat bilden, aus dieser Verbindung wird dann Mg durch Glühen mi isolirt (Lauterbronn, D.R.P. Nr. 39915).

Durch K reduzirtes Metall ist durch den Gehalt an K dehnbarer das reine Metall, das elektrolytisch reduzirte enthält oft etwas Al Si und bei Anwendung von NH_4Cl bei der Darstellung auch Stick-magnesium. Eine Reinigung des Metalls wird durch Umschmelzen $MgCl_2$ allein oder mit einer Mischung von $MgCl_2$, NaCl und $CaFl_2$ - Chlornatriumkalium erreicht, vollkommen rein erhält man aber Mg nur durch Dest. (Deville und Caron l. c.; Sonstädt, 69. 442; J. 1863. 737).

Eigenschaften. Silberweisses, glänzendes, hämmerbares, bares Metall. SG. 1,75. S. 700 bis 800° (V. Meyer, B. 1887. Sied. ca. 1100° (Ditte l. c. 1871. 73). Spez. Wärme 0,2499 gnault). Leitungsfähigkeit für Elektrizität 25,47 bei 17° (Ag 100 0°), für Wärme 34,3 (Ag 100) (Lorenz, P. A. [2] 13. 422; Mat-ssen, P. A. 103. 428; J. 1858. 108); Härte 3. Auf frischem Bruch schwach krystallin., grossblätterig, bald feinkörnig. An trockener wenig veränderlich, oxydirt es sich an feuchter langsam; über en S. erh., bei dem es sich ähnlich dem Zn zu verflüchtigen beginnt, rennt es an der Luft mit glänzender bläulicher Flamme (Deville Caron, A. ch. 67. 340; Ch. C. 1863. 993; J. 1863. 190; Wöhler, 78. 369; J. 1851. 938; Ditte, C. r. 73. 108; Cretier, Fr. 13. 2). ches Verhalten zeigt sich, wenn das Metall in einem Cl-Strom r in S-Dampf erh. wird, in überhitztem Wasserdampf verbrennt es falls (Kessler, B. 2. 369; J. 1869. 193). CO, CO_2 und SO_2 den bei Rothglut durch Mg zerlegt. In den eben genannten Gasen, genommen CO, in NO und N_2O brennt das angezündete Metall weiter l, B. 1890. 2154; Kessler l. c.; Cretier l. c.; Wartha, B. 4. 94; 1871. 196). Mit As, N, P verbindet es sich bei höherer T. direkt. wirkt in der Hitze sehr stark reduzirend, so dass die meisten Metalle Na, Li, Rb, Ca, Sr, Ba, Be, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg) aus ihren Kar-naten bezw. Oxyden mit Mg dargestellt werden können; bei Li, Ag Hg verläuft die Reduktion mit explosionsartiger Heftigkeit (Wink-, B. 1890. 44, 120). In verd. Säuren unter Entwickelung von lösl., alkalische Lsgn. zeigen keine Einwirkung (Maack, Ver-ten des Magnesiums und Aluminiums zu Salzlösungen. Göttingen 52). Ausgekochtes, kaltes H_2O ist ohne Einwirkung, kochendes d langsam zersetzt (Bussy l. c.; Ditte, C. r. 73. 138). Nach ebig und Bunsen wird H_2O überhaupt nicht zerlegt. In Wasser-ffsuperoxyd unter Bildung eines Hydrates lösl. (Weltzien, A. 138. ; J. 1866. 107). Aus den entsprechenden Salzen in neutraler, sseriger Lsg. fällt Mg Se, Te, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Tl, Ag, Mn, Fe, Co, Ni, Au, Pt, Pd (Maack l. c.; Phipson, c. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 192; Roussin, J. Pharm. [4] 3. 3; J. 1866. 170; Böttcher, J. 1869. 919; Ch. C. 1875. 306; J. d. ysik. Ver. Frankfurt 1868/69. 87; 1873/74. 25; Commaille, C. r. . 556; J. 1866. 171; Scheibler, B. 3. 295; J. 1869. 918; Villiers d Borg, C. r. 116. 1524; B. 26. IV. 728). Kern macht (Ch. N. 32. 09; 33. 112, 236; Ch. C. 1876. 100, 322, 578) hiervon abweichende Angaben.

Das Spectrum des Mg beim Durchschlagen der Induktionsfunken durch $MgCl_2$ weist drei grüne Linien auf (Wellenlänge 5183, 5172 und

5167 Milliontel Millimeter) und ist reich an violetten und ultravi
Strahlen. Vogel (Spectralanalyse 144) konnte noch in einer Ls
0,0016% $MgCl_2$ enthielt, das Mg durch das Spectrum nachweisen.
knallgas wird durch Magnesiumlicht entzündet, Chlorsilber in w
Sekunden dunkelblaugrau gefärbt etc. Schrötter (J. pr. 95
Lallemant (Bl. [2] 3. 178), Liveing und Dewar (Proc. l
27. 132, 350, 494; 28. 352; 30. 93; 32. 189) beobachteten aus
drei erwähnten Linien eine Linie im Blau neben mehreren schwi
(Wellenlänge 4705) und eine im Indigo (Wellenlänge 4481).
das Spectrum vergl. Bunsen und Kirchhoff, Thalén,
de Boisbaudran, ferner Soret (N. A. ph. nat. 42. 82; J. 1871
Mascart (C. r. 69. 337), Cornu (C. r. 73. 332).

Die Mg-Salze der farblosen Säuren sind ungefärbt, di
zeigen einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack und
abführend, die unlösl. werden mit Ausnahme der geglühten
phosphorsauren Verbindung und einiger mineralischen Mg-V
dungen von HCl gelöst. Aus einer wässerigen Lsg. von Mg
KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, CaOH, voluminöses $Mg(OH)_2$, in NH_4·
und Säuren lösl., NH_3 nichts; eine sehr verd. Lsg. von MgS(
mit NH_3 eine Ausscheidung von NH_3-haltigem basischem l
siumsulfat (Karsten, Phil. d. Chem. 1843. 176, 178; Foı
Cr. A. 1792. 1. 451; Pribram, Pharm. Viertelj. 15. 194; J.
173). Schwefelnatrium und -kalium liefern je nach der Men
angewandten Fällungsmittels einen Niederschlag von Mg(OH)
$Mg(SH)_2$ (Berzelius, Pelouze, A. ch. [4] 7. 174). Kalium
Natriumkarbonat fällen $MgCO_3$, in einem Ueberschuss von M
wie Alkalikarbonat lösl. (Rose, P. A. 34. 157; Longchamp,
12. 255; Schindler, Mag. Pharm. 33. 29; Bineau, A. ch.
301; J. 1857. 85; Bietz, A. P. [2] 140. 193). Ammoniumka
fällt kohlensaures Magnesium (Guibourt, J. Chim. méd. 1.
Calcium- und Baryumkarbonat zeigen keine Einwirkung (Rose
83. 132). Vollständige Ausfällung erzielt man, wenn zu einer M
Natriumphosphat und NH_3 gegeben wird (Wollaston, Ha
J. pr. 22. 50); die Arsenate zeigen ein den Phosphaten analog
halten, desgleichen selenige Säure und deren Alkalisalze (H
Analyt. Z. 13. 132). Purpurinlsg. wird durch Mg-Salze roth
und zeigt dann ein charakteristisches Absorptionsspectrum (H. V
B. 9. 1641; 10. 157, 374; v. Lepel, B. 9. 1845; 10. 159)
Mg-Salze verlieren fast sämmtlich bei starkem Glühen ihre
befeuchtet man den Glührückstand mit Kobaltsolution und glüh
vor dem Löthrohr, so entsteht eine rosenrothe bis violette F
(Gmelin-Kraut 2. 430; Roscoë-Schorlemmer 2. 200)
Mg-Salze mit flüchtigen Säuren liefern in der Borax- oder Ph
salzperle Krystallgebilde (Wunder, J. pr. [2] 1. 461).

Atomgewicht. Das AG. des zweiwerthigen Mg is
L. Meyer und Seubert (Atomgewichte der Elemente. 1883)
Marchand und Scheerer (J. pr. 50. 385; J. 1850. 299), Mar
(J. pr. 56. 489), Dumas (A. ch. [3] 55. 187; J. 1859. 5)
die Zahlen 24,36 bis 24,92 auf. Ferner bestimmten das AG.:
quelain (A. ch. [3] 32. 195; J. 1851. 338), Bahr (J. pr. 5(

nberg und Nordensfeld (J. pr. 45. 473), Scheerer (P. A. 335; 70. 407; J. 1847/48. 396), Gay-Lussac (A. ch. 13. 308). zelius fand 24,235 und 24,465. Nach Marignac (A. ph. nat. 10. 206; J. 1883. 42) 24,38 bis 24,37.

Verwendung. Die Eigenschaft des Mg, unter starker Licht- ickelung zu verbrennen, sein Reichthum an chemisch wirksamen hlen findet für Signalfeuer, sowie in der Photographie vielfache vendung. Man bringt das Metall zu dem Zweck in Bandform, das h Auswalzen von Draht erhalten wird, oder in Pulverform. Ein it von 0,297 Durchmesser, an der Luft verbrennend, gibt so viel t wie 74 Stearinkerzen (10 Stück = 1 k); beim Verbrennen in O rickelt 0,1 g Mg so viel Licht wie 110 Wachskerzen. Auf der See ı ein solches Licht auf 45 km Entfernung gesehen werden (Bunsen Roscoë, P. A. 108. 266; Troost, P. A. 125. 664; J. 1865.). Im Sonnenlicht erzeugt verbrennendes Mg einen intensiven itten. In der Photographie wendet man Magnesiumlicht für durch eslicht schlecht zu beleuchtende Gegenstände an. Eine aus brennen- Mg-Drähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte des esniveaus gesehen, die scheinbare Grösse der Sonne zeigt, übt diesen Punkt dieselbe chemische Wirkung aus, wie die bei völlig enlosem Himmel 9° 35′ über dem Horizont stehende Sonne (Bun- - Roscoë l. c.; Heumann, A. 184. 227).

In der Feuerwerkerei, zur Darstellung von Fackeln etc. Zur Her- ıng von gegossenen Gegenständen hat das Metall bis jetzt nur beschränkte Verwendung finden können; in geschmolzenem Zu- le ist es teigig, wenig beweglich und sehr schwer in Formen zu en; gegossene Barren bleiben hohl (Deville und Caron l. c.). I. Warren (Ch. N. 60. 187) hat darauf hingewiesen, dass das seiner Reinheit halber zur Entwickelung von H beim Nachweis As in toxikologischen Fällen im Marsh'schen Apparat sich vor- ch eignet. Winkler (B. 1890. 44, 120) verwendet Mg zur Dar- ung seltener Metalle, wie Li, Rb, Ca, Sr, Ba etc.

Magnesium und Wasserstoff.

Magnesiumwasserstoff. Durch vierstündiges Erhitzen von 40 Thln. ' und 24 Thln. Mg im H-Strom auf Rothglut; hellfarbige Masse, schon mit kaltem H_2O übelriechenden H entwickelt (Winkler, 891. 1973).

Magnesium und Sauerstoff.

Magnesiumsuboxyd entsteht beim Durchleiten des elektrischen omes durch eine wässerige $MgSO_4$- oder NaCl-Lsg. unter An- ndung von Magnesiumelektroden (Beetz, P. A. 127. 45; J. 1866. 2). Scheidet sich an der Anode als schwarzer Ueberzug aus, der

H_2O unter Entwickelung von H und Bildung eines weissen Niederschlages zerlegt, in verd. Säuren, in wässeriger $MgSO_4$- und NH_4Cl-Lsg. lösl. (Beetz l. c.).

Magnesiumoxyd.

Bittererde, Talkerde, Gebrannte Magnesia, Magnesia usta.

MgO; MG. 39,90; 100 Thle. enthalten 60 Mg, 40 O.

Vorkommen. Kommt mit einigen Proz. Fe in der Natur als Periklas in dunkelgrünen, durchscheinenden Octaëdern vor. Härte 6. SG. 3,674 (Scacchi und Damour). Von Black 1775 zuerst dargestellt, von Marggraf 1759 als verschieden von CaO erkannt.

Darstellung. Durch Glühen von in der Hitze zersetzbaren Mg-Salzen (Mohr, N. Repert. Pharm. **1.** 53). Beim Einwirken von Kalk auf schmelzendes borsaures Magnesium (Ebelmann, C. r. **33.** 525; J. **1851.** 15). Durch starkes Glühen von $MgSO_4$ mit Alkalisulfaten (Debray, C. r. **52.** 985; J. **1861.** 8). Ueber Entstehung von künstlichem Periklas vergl. Otto und Kloos (B. **1891.** 1480). In der Technik gewinnt man MgO durch Glühen von $MgCO_3$ (Mohr. N. Rep. Pharm. **1.** 53), beim Zersetzen von geschmolzenem $MgCl_2$ mit Wasserdampf ($MgCl_2 + 2H_2O = MgO + 2HCl$) (Pelouze, C. r. **52.** 1267; Solvay, Engl. P. 9. und 12. Januar 1877; Heinzerling und Schmidt, D.R.P. Nr. 41996; Konther, D.R.P. Nr. 41351 und Andere; vergl. auch Frank, Z. chem. Grossgew. **2.** 396; Lunge, Sodaindustrie **2.** 153). Closson (D.R.P. Nr. 11456) behandelt ein Gemisch von $CaCl_2$ und $MgCl_2$ mit gebranntem Dolomit ($CaCl_2 + MgCl_2 + CaO.MgO = 2CaCl_2 + 2MgO$). Scheibler (D.R.P. Nr. 14936) entfernt aus dem gebrannten Dolomit den CaO durch Zuckerlsg. Scheibler (D.R.P. Nr. 16575) behandelt $MgSO_4$ mit gebranntem Dolomit (vergl. auch de Wilde, D.R.P. Nr. 50155; Eschelmann, Ch. J. **1889.** 2, 25. 51; Ch. Z. **1889.** 214).

Eigenschaften. Der Darstellungsweise entsprechend zeigt MgO sehr verschiedene physikalische Eigenschaften. Durchscheinende Kryst. mit Würfel- oder Octaëderflächen, sechsseitige Blättchen (Ebelmen, C. r. 33. 525; J. **1851.** 15; Daubrée, C. r. **39.** 153; J. **1854.** 9; Dumas, A. ch. [3] 55. 187; J. **1859.** 5; vergl. auch Brügelmann, Fr. **29.** 126 bis 129). Nach dem Glühen im HCl-Strom Tesseraloctaëder (Deville, C. r. **53.** 199; J. **1861.** 7; Debray, C. r. **52.** 985; J. **1861.** 8). Weisses, weiches, voluminöses Pulver, das nach sehr starkem Glühen krystallisch wird (H. Rose, P. A. **74.** 437; J. 1847/48. 396). SG. schwankt von 3,20 bis 3,636 (Karsten, Richter, Rose, Ebelmen, Ditte, C. r. **73.** 111, 191, 270, J. **1871.** 74; Gmelin-Kraut **2.** 427). Härte der von Ebelmen dargestellten krystallischen Modifikation 4. Auf die Löslichkeit in H_2O und Säuren ist die Darstellungsweise gleichfalls von grossem Einfluss. Pulver-

iiges MgO löst sich nach Fresenius in 55368 Thln. kaltem oder
em H_2O, nach Bunsen in 100000 bis 200000 Thln. H_2O. In
hrung mit H_2O geht MgO langsam in $Mg(OH)_2$ über und nimmt
auf. In Säuren llösl. Bei Weissglut unschmelzbar und nicht
tig, im Knallgasgebläse theilweise schmelzbar (Tessié du Motay
Maréchal, Bl. [2] 10. 318; J. 1868. 941; Caron, C. r. 66. 850;
ton-Morveau und Clarke, A. Phil. 17. 421; Davy). In elek-
en Flammenbogen flüchtig (Moissan, C. r. 116. 1429). Ueber
Flüchtigkeit von MgO vergl. Depretz (C. r. 28. 755; J. 1849.
Weissglühendes MgO besitzt dasselbe Lichtemissionsvermögen wie
nendes Mg (Caron, C. r. 66. 850; J. 1868. 941, 978; Tessié
Motay l. c.; v. Hofmann, Bericht üb. d. Entw. d. chem. Industrie.
. 553). Zeigt auf nassem, rothem Lackmuspapiere alkalische
tion und ist ohne Geruch und Geschmack (vergl. auch Marignac,
.. ph. nat. 42. 209; J. 1871. 75, Gmelin-Kraut l. c.).

Verwendung. Arzneimittel, Gegengift bei Vergiftungen mit
s; zur Anfertigung von Leuchtstiften (Caron, l. c.), als Material
euerfeste Tiegel, zur Herstellung von hydraulischem Mörtel, Sorel-
a Magnesiacement (D. 185. 292), im Ammoniaksodaverfahren, im
on'schen Magnesiachlorverfahren (Lunge, Sodaindustrie 2. 833),
cheidung des Rübenzuckersaftes, in der Bessemerstahlfabrikation,
Reinigen von Wasser, zur Herstellung künstlicher Steine (Terp,
. Nr. 65407; Lotz, D.R.P. Nr. 66103) etc.

Magnesiumhydroxyd.

Magnesiahydrat.

$(OH)_2$; MG. 57,86; 100 Thle. enthalten 68,96 MgO, 31,04 H_2O.

Vorkommen. In der Natur als Brucit und Nemalith mit
MgO und 31% H_2O.

Darstellung. Man behandelt MgO mit H_2O und trocknet bei
(Rose, P. A. 86. 283). Durch Fällen von Mg-Lsg. mit über-
sigem KOH oder NaOH (Gmelin-Kraut 2. 429).

Eigenschaften. Aus $MgCl_2$ oder $Mg(NO_3)_2$ erhaltenes MgO
t $Mg(OH)_2$, welches unter H_2O zur festen, krystallischen Masse
, die an der Luft CO_2 anzieht; das aus Magnesia alba erhaltene
ukt bildet ein weisses, weiches Pulver (Deville, C. r. 61. 975;
865. 174; Knapp, D. 202. 513; W. J. 1872. 429; Schwarz,
86. 25; J. 1867. 915; Ditte, C. r. 73. 111, 191, 270; J. 1871. 74).
Brucit ist rhomboëdrisch, der Nemalith bildet asbestähnliche,
serige, weisse bis bläuliche, seidenglänzende Aggregate (Nau-
n l. c.; Dana's Syst. 5. Aufl. 175; Kenngott, J. pr. 101. 1).
Trocknen bei 100° geht das pulverförmige $Mg(OH)_2$ in eine
durchsichtige, spröde Masse über (Gmelin-Kraut 2. 429). In
8 Thln. kaltem oder heissem H_2O lösl. (Fresenius, A. 59. 117),

nach Fyfe (Edinb. Phil. J. 5. 305) in 55142 Thln. H_2O von 15° und 36000 Thln. kochendem H_2O lösl., nach Henry (J. Ph. 13. 2) vermehrt die Gegenwart von Alkali-, besonders von Ammoniumsalzen die Löslichkeit beträchtlich, vergl. auch Pribram (Pharm. Viertelj. 15. 194). Reagirt alkalisch, ist in verd. Säuren lösl. und zersetzt sich bei schwachem Glühen in MgO und H_2O (Gmelin-Kraut l. c., Berzelius).

In H_2O lösliche $Mg(OH)_2$. Wasserstoffsuperoxyd löst Mg (Weltzien, A. 138. 132; J. 1866. 107). Stark alkalisch reagirende, in H_2O lösl., weisse Masse (Weltzien l. c.).

Magnesium und Chlor.

Magnesiumchlorid.

Chlormagnesium.

$MgCl_2$; MG. 94,68; 100 Thle. enthalten 25,29 Mg, 74,71 Cl.

Vorkommen. Mit KCl als Carnallit, mit $CaCl_2$ als Tachhydrit, gelöst in Meerwasser, in Salzseen, Mineralquellen.

Darstellung. Man verbrennt Mg in Cl (Liebig, Bunsen, Wauklyn und Chapmann, Ch. Soc. Ind. [2] 4. 141; J. 1866. 169). Beim Behandeln von glühender Magnesia mit Cl (Gay-Lussac und Thénard, Recherch. 2. 143; R. Weber, P. A. 112. 619; J. 1861. 147) oder eines Gemisches von MgO und Kohle mit Cl (Bussy, Chim. méd. 6. 142). Durch Entwässern von wasserhaltigem $MgCl_2$ mit trockenem HCl-Gas (Sonstädt, D. 169. 442; J. 1863. 737). Hat sich aus der $MgCl_2$ beim Erwärmen einmal MgO gebildet, so geht letzteres durch HCl nur sehr schwer wieder in $MgCl_2$ über (Dumas, A. ch. [3] 55. 187; J. 1873. 260). Man glüht $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$ (Döbereiner, Schw. 28. 90; Liebig, Bunsen, A. 82. 137; J. 1852. 362; Berzelius). Beim Erhitzen von Schwefelmagnesium in HCl-Gas (Curie, Ch. N. 28. 307; J. 1873. 260). Darstellung von wasserfreiem $MgCl_2$ Hempel (B. 1888. 897).

In der Technik gibt man zu einer heissen Lsg. von $MgCl_2 + 6H_2O$ ca. 50% $MgCl_2$. Beim Abkühlen entsteht eine feste Masse, die in Stücke gebrochen und in einem geeigneten Apparat auf 300 bis 400° erh. wird, dabei schmilzt das Salz weder, noch gibt es HCl ab; um die letzten Spuren von H_2O zu entfernen, kommt noch ein durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrockneter, ca. 350° warmer Luftstrom in Anwendung (Solvay, D.R.P. Nr. 51084).

Eigenschaften. Grosse, perlglänzende, biegsame Krystallblätter (Gay-Lussac, Thénard, Dumas l. c.), die sich bei Rothglut im H-Strom dest. lassen (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 340; J. 1863. 190) und scharf bitter schmecken. In trockener Luft lässt es sich ohne Zersetzung glühen (Gay-Lussac und Thénard; H. Kuhnheim, Dissert. Göttingen 1861; J. 1861. 149). NaCl

mschaw (Ch. Soc. Ind. 9. 472) verlor $MgCl_2$ beim Erhitzen auf ° im Luftbade bis 40% seines Cl-Gehaltes, vergl. Heumann 184. 227). Wasserdampf zersetzt glühendes $MgCl_2$ in MgO und = $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$. Hierauf beruht die technische stellung von HCl bezw. Cl und MgO; ferner folgt hieraus, dass . ein unbedeutender Gehalt von $MgCl_2$ in Dampfkesselspeisesern durchaus zu vermeiden ist. Beim Glühen mit $KClO_3$ wird Cl_2 zersetzt (Döbereiner, N. Br. Arch. 13. 155).

$MgCl_2 + 6H_2O$; MG. 202,44 mit 46,77 $MgCl_2$, 53,23 H_2O. Darlung. Behandeln von $MgCl_2$ mit H_2O, wobei starke Erhitzung ein-. Behandeln von Mg oder Magnesia alba mit verd. HCl und Einpfen (Gmelin-Kraut 2. 467). In der Technik durch Eindampfen der en Mutterlaugen von der KCl-Fabrikation auf 40° Bé. und Austallisiren. Das so erhaltene Chlorid wird geschmolzen und hierdurch Theil entwässert in den Handel gebracht (Kaliwerk in Aschersleben, .P. Nr. 32338). Als Nebenprodukt beim Weldon-Regenerationsahren, wenn der gewöhnlich angewendete Kalk durch MgO ersetzt l (Lunge, Sodaindustrie 2. 835), beim Solvay'schen Ammoniak-verfahren, wenn das nöthige NH_3 aus den NH_4Cl-Lsgn. statt mit mit MgO entwickelt wird (A. Reychler, D.R.P. Nr. 51450). schiedene andere Verfahren sind auf diesem Gebiete versucht und zum Theil in Anwendung gebracht worden, besonders in den riken von Péchiney, Schlösing, Solvay, Weldon und Anderen denburg, Handwb. 7. 10).

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, prismatische, monoe Kryst. von scharf bitterem Geschmack (Marignac, A. Min. [5] ; J. 1856. 336), verlieren bei 105° schon HCl, sind bei 119° vollmen geschmolzen (Brandes, Br. Arch. 12. 195). Durch Erhitzen n das Salz nicht entwässert werden, weil dabei Zersetzung in MgO w. Magnesiumoxychlorid und HCl erfolgt; die Entwässerung get nur durch Erhitzen von $MgCl_2.NH_4Cl + 6H_2O$; Lsgn. verlieren HCl, wenn auf 1 Mol. $MgCl_2$ weniger als 6 Mol. H_2O vorhanden l (Casaseca, C. r. 37. 350; J. 1853. 339). Die Lsg. von $MgCl_2 + H_2O$ wird durch Einleiten von HCl gefällt (Margueritte, C. r. 43. 50; 1856. 113). In H_2O llösl., in Alk. etwas lösl. SG. 1,558. Wärmeung nach Thomsen fest = +151,0, gelöst = +187,0.

SG. wässeriger Lsgn. von $MgCl_2 + 6H_2O$ bei 24° (Schiff).

Proz.	SG.	Proz.	SG.	Proz.	SG.	Proz.	SG.
[illegible]	1,0096	20	1,0698	38	1,1364	56	1,2083
	1,0138	22	1,0770	40	1,1441	58	1,2167
	1,0207	24	1,0842	42	1,1519	60	1,2252
	1,0276	26	1,0915	44	1,1598	64	1,2425
	1,0345	28	1,0988	46	1,1677	68	1,2602
	1,0415	30	1,1062	48	1,1756	70	1,2692
	1,0485	32	1,1137	50	1,1836	74	1,2875
	1,0556	34	1,1212	52	1,1918	78	1,3063
	1,0627	36	1,1288	54	1,2000	80	1,3159

Verwendung. Zur Darstellung von Mg, zur Appretur von Baumwollenzeug, zur Herstellung von Desinfektionsmassen.

Magnesiumzinnchlorid, Chlorzinnmagnesium $MgCl_2.SnCl_4$ + $6H_2O$. Man konz. das Lösungsgemisch von $MgCl_2$ und $SnCl_4$ durch Eindampfen bei 45 bis 50° und kühlt sehr langsam ab (Jörgensen, Danske Vid. Selsk. Skr. [5] 6. 1865; Lewy, A. ch. [3] 16. 308). Gut ausgebildete, sehr zerfliessliche Rhomboëder (de la Prevostaye); verlieren bei 100° H_2O und $SnCl_4$. SG. 2,08 (Jörgensen l. c.).

Magnesiumchloridzinnchlorür. Man dampft die durch Uebersättigen von wässerigem Zinnchlorür mit MgO bis zum Wiederauflösen des ausgeschiedenen Zinnoxydulhydrates erhaltene Flüss. im Vakuum ein (Berzelius, Schw. 6. 284; A. ch. 5. 141; Neues Journ. der Pharm. von Tromsdorff 2. 359). Zerfliessliche Kryst. (Berzelius).

Magnesiumkaliumchlorid, Chlormagnesiumchlorkalium $MgCl_2$ + $KCl + 6H_2O$. Bildet als Carnallit den Hauptbestandtheil der Stassfurter Abraumsalze, mit 26,8 KCl, 34,2 $MgCl_2$, 39,0 H_2O, doch ist meist etwas K durch Na ersetzt (H. Rose, v. Oesten, Siewert, Reichardt), findet sich in den Mutterlaugen des Seewassers (Merlé, Bl. [2] 10. 63; J. 1868. 929) und verschiedener Soolen (Liebig, Kastn. 9. 316; Schroeker, Z. f. ges. Naturw. 19. 160; J. 1862. 767). Beim Krystallisiren eines konz., molekularen Lösungsgemisches beider Chloride (Ladenburg, Hwtb. 7. 11).

Carnallit ist in reinem Zustande farblos, wasserhell bis milchweiss — meist jedoch durch Eisenglimmer roth gefärbt — und kryst. nach Rammelsberg (Krystallogr. Ch. 204) in hexagonalen, nach Marignac (C. r. 155. 650) in rhombischen Formen. Das künstlich dargestellte Salz bildet rhombische Kryst. von hexagonalem Habitus (Marignac, A. Min. [5] 12. 3). An der Luft leicht zerfliesslich (Liebig). 100 Thle. H_2O von 18,75° lösen 64,5 Thle. Carnallit; 20 Thle. in 80 Thln. H_2O gelöst erniedrigen die T. um 1,75° (Bischof); bei der Auflösung in H_2O erfolgt Zersetzung in die Bestandtheile. Alk. löst $MgCl_2$ und lässt KCl zurück. SG. 1,60 (Bischof), 1,618 (Reichardt). Ueber die Zusammensetzung des Carnallits vergl. Oesten (P. A. 98. 161; J. 1856. 884), Siewert (Z. f. ges. Naturw. 19. 160; J. 1862. 767), Hammerbacher (A. 176. 82), Göbel (J. pr. 97. 6; J. 1865. 912).

Carnallit wird auf KCl und $MgCl_2$ verarbeitet (Becker, W. J. 1871. 279; Schrader, Z. Ver. deutsch. Ing. 1862. 347; W. J. 1862. 219; Mohr, D. 178. 164; W. J. 1864. 196; Frank, W. J. 1864. 196; Michels l. c. 1865. 281; Z. Ver. deutsch. Ing. 12. 569; W. J. 1868. 276; Fuchs l. c. 18. 65, 290; Bl. soc. d'encour. 1865. 146, 209; Joulin, Bl. [2] 3. 323, 401; 4. 329; 6. 98, 177, 355; Stromeyer, Mitth. Hannöv. Gewerbever. 1866. 186; W. J. 1866. 210).

Magnesiumoxydnatriumchlorid. MgO löst sich in einer NaCl-Lsg. (Karsten, Salinenkunde Berlin 1847. 2. 50, 280; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 492).

Magnesiumnatriumchlorid, Chlormagnesiumchlornatrium $MgCl_2.NaCl + H_2O$ (?) vergl. Poggiale (C. r. 20. 1180; A. 56. 243); Karsten (Salinenkunde 1847. 2. 296); Balard (J. pr. 35. 331);

rader (A. **123**. 265; J. **1862**. 79); Reinsch (N. Jahrb. Pharm. 306; W. J. **1862**. 223).

Magnesiumammoniumchlorid, Chlormagnesiumchlorammonium $l_2.(NH_4)Cl + 6H_2O$. Man löst MgO in einer NH_4Cl-Lsg. (v. Hauer, r. **63**. 434; J. **1854**. 326). Behandelt man eine $MgCl_2$-Lsg. mit schüssigem NH_3, so wird die Hälfte des $MgCl_2$ als $Mg(OH)_2$ ausllt, während das Doppelsalz in Lsg. bleibt (Pfaff, Gmelin-Kraut .ufl. **2**. 480; Pribram, Pharm. Viertelj. **15**. 194; vergl. dagegen tz, A. **66**. 280; J. **1847/48**. 392; Fourcroy, Cr. A. **1792**. 1, 451). dem Lösungsgemisch der einfachen Salze (Fourcroy, v. Hauer, tz). Farblose, durchsichtige, rhombische Prismen (Hautz); nach auer Würfel oder Säulen (Marignac, A. Min. [5] **12**. 1; J. **1857**. . Besitzen bitteren Geschmack (Fourcroy); verlieren beim Glühen und NH_4Cl, zerfliessen an der Luft und sind in H_2O llösl. SG. 1,456 leker, Gmelin-Kraut l. c.).

Magnesiumchloridammoniak $MgCl_2.4NH_3$ entsteht beim Erhitzen $MgCl_2$ in einer NH_3-Atm. auf ca. 1000° und Verdichten der sich nden Dämpfe (Clark, A. **78**. 369; J. **1851**. 339). Weisse, lockere e (Clark; vergl. auch Isambert, C. r. **66**. 1259; J. **1868**. 182).

Magnesiumcalciumchlorid, Chlormagnesiumchlorcalcium $Cl_2.CaCl_2 + 12H_2O$ kommt als Tachhydrit in den Stassfurter Abısalzen vor. Kryst. rhomboëdrisch (Naumann-Zirkel, Miner. ufl. 433) und bildet gewöhnlich amorphe, gelbe, durchscheinende en, die an der Luft H_2O anziehen und zerfliessen. 100 H_2O von 5° lösen 160,3; bei Lsg. von 20 Tachhydrit in 80 H_2O steigt die on 18,75° auf 26,5° (Bischof). SG. 1,671 (Rammelsberg, P. A. 261; J. **1856**. 885).

Magnesiumoxychloride. $\mathbf{MgCl_2.5MgO + 13H_2O}$ scheidet sich aus ammoniakalischen $MgCl_2$-Lsg. aus (W. C. Davis, Ch. N. **25**. J. **1872**. 239). Weisser, krystallinischer Absatz (Davis).

$\mathbf{MgCl_2.10MgO + 18H_2O}$. Beim Erwärmen von 30 g MgO mit g $MgCl_2 + 6H_2O$ unter Umschütteln auf dem Wasserbade und bluss von CO_2, Auswaschen des überschüssigen $MgCl_2$ und Trocknen n H_2SO_4 (Krause, A. **165**. 38; J. **1873**. 257). Weisse Nadeln, feucht leicht von CO_2 zersetzt werden (Krause l. c.).

$\mathbf{MgCl_2.10MgO + 14H_2O}$. Entsteht beim Trocknen von $MgCl_2.10MgO$ $3H_2O$ bei 110° (Krause l. c.). Weisse Nadeln (Krause l. c.).

Eine Verbindung, die vermuthlich aus verschiedenen Oxychloriden ht. wird erhalten, wenn man stark geglühte MgO mit einer konz. von $MgCl_2$ anrührt. Der Luft ausgesetzt, zeigte es nach sechs aten die folgende Zusammensetzung: $MgCl_2.5MgO + 17H_2O$ oder $\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right..4Mg(OH)_2 + 12H_2O$ (Sorel, C. r. **65**. 102; J. **1867**. 915). t erhärtet, eine weiche, plastische, nach dem Erhärten eine steine Masse, die sich poliren lässt; SG. 1,16 bis 1,26 (Sorel l. c.). iert beim Erhitzen H_2O; längeres Kochen mit H_2O entzieht $MgCl_2$, rend $Mg(OH)_2$ als harte, dem Brucit ähnliche, aber nicht krystallihe Masse zurückbleibt (Bender, A. **159**. 341).

Verwendung. Mit dem zwanzigfachen Gewicht Sand vermischt als Cement (Sorel l. c.).

Magnesiumchloridphosphoroxychlorid $MgCl_2 . POCl_2$. Man erh. $MgCl_2$ mit überschüssigem $POCl_3$ auf 100° oder höher (?) (Casselmann, A. 98. 223; J. 1856. 282). Geruchloses Pulver, das durch H_2O unter Selbsterhitzung in $MgCl_2 + 6H_2O$ und $POCl_3$ zerlegt wird (Casselmann).

Magnesiumchloridjodchlorid $MgCl_2 . 2JCl_3 + 5H_2O$. Man löst Magnesiumjodat in konz. HCl, leitet bis zur Sättigung HCl ein und setzt die erhaltene Flüss. der Wirkung einer Kältemischung aus; beim Sättigen einer konz. Lsg. von MgJ_2 in H_2O mit Cl; beim Vermischen von Jodtrichlorid mit $MgCl_2$ (Filhol, J. Pharm. 25. 442). Goldgelbe glänzende, lange, zerfliessliche, rhombische Säulen, die sich leicht zersetzen (Filhol l. c.).

Magnesiumhypochlorit $Mg(ClO)_2$ (?) entsteht durch Einleiten von Cl in H_2O, in dem MgO suspendirt ist, neben $MgCl_2$ (Grouvelle, A. ch. 17. 37; Schw. 33. 428; Gmelin-Kraut 2. 469; vergl. auch Lunge und Landolt, W. J. 8. 90). Durch Zersetzung einer Chlorkalklsg. mit $MgSO_4$ (Bolley und Jokisch, D. 182. 79; J. 1866. 855). Beim Auflösen von MgO in wässeriger unterchloriger Säure (Balard, Gmelin-Kraut l. c.). Eine nach beschriebenen Methoden erhaltene Lsg. zersetzt sich allmählich in Chlorid und Chlorat und kann als mild wirkendes Bleichmittel verwendet werden (Bolley, J. pr. 99. 329).

Magnesiumchlorat $Mg(ClO_3)_2 + 6H_2O$. Durch Wechselzersetzung von Baryumchlorat mit Magnesiumsulfat (Wächter, J. pr. 30. 325; Berzelius, J. 24. 165). Beim Behandeln einer kochenden wässerigen Lsg. von $KClO_3$ mit Kieselfluormagnesium (Berzelius). Sehr zerfliessliche, blätterige Kryst., die bei schnellem Erhitzen bei 120° H_2O, O, Cl und MgO hinterlassen. S. bei 40°. In H_2O und Alk. lösl. (Wächter, Berzelius).

Magnesiumperchlorat $Mg(ClO_4)_2$ entsteht beim Behandeln von MgO mit Ueberchlorsäure (Serullas, A. ch. 45. 270; J. chim. méd. 7. 97; P. A. 21. 164). Lange, zerfliessliche Säulen, in Alk. lösl. (Serullas).

Magnesium und Brom.

Magnesiumbromid, Brommagnesium $MgBr_2$; MG. 183,46; mit 13,05 Mg, 86,95 Br. Vorkommen in geringen Mengen im Meerwasser, in den Abraumsalzen von Stassfurt und in vielen Soolen; entsteht durch Behandeln eines glühenden Gemenges von MgO und Kohle mit Br-Dampf (Löwig). Weisse, krystallinische Masse, die bei Rothglut schmilzt, mit konz. H_2SO_4 Br, mit verd. HBr liefert und sich in H_2O unter starker Erwärmung löst (Löwig, Serullas, J. chim. méd. 8. 4; P. A. 24. 343).

$MgBr_2 + 6H_2O$ wird erhalten beim Lösen von $MgCl_2$ in H_2O (Topsoë, Löwig, Serullas l. c.), bei vorsichtiger Konzentration

er Lsg. von MgO in HBr (Rammelsberg, P. A. 55. 239; Klein, 128. 238; J. 1863. 155). Sehr zerfliessliche Kryst., die beim Erzen in MgO und HBr zerfallen; wässerige Lsgn. entwickeln beim värmen HBr (Löwig, Balard, Gmelin-Kraut 2. 466). SG. der m. in H_2O bei 19,5°:

z.$MgBr_2$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
	1,043	1,087	1,137	1,191	1,247	1,310	1,377	1,451	1,535	1,625

rlach, Fr. 8. 285; Kremers, P. A. 108. 118).

Verwendung. Aus den Abraumsalzen von Stassfurt gewonnenes Br_2 bildet das Rohmaterial für die Darstellung von Br.

Magnesiumkaliumbromid, Brommagnesiumbromkalium. $MgBr_2.$ $+ 6H_2O$. Man behandelt eine ges. Lsg. von $MgBr_2$ mit fein verltem KBr und saugt das gebildete Salz schnell ab, oder man fügt einer konz. Lsg. von 12 Thln. $MgBr_2$ eine Lsg. von 1 Thl. KBr möglichst wenig kochendem H_2O; in letzterem Falle ist das Salz beigemengtem KBr nicht zu trennen (Feit, J. pr. 39. 373 bis 376). erartig verzweigte Kryst. (Feit).

$MgBr_2.2KBr + 6H_2O$ scheidet sich aus einem Lösungsgemisch ler Salze aus (Löwig, Rep. Pharm. [Buchner] 29. 261). Durchtige, rhombische Säulen, die luftbeständig sind und einen dem ax ähnlichen Geschmack besitzen. In H_2O llösl. unter Zersetzung lie Bestandtheile, Alk. löst nur $MgBr_2$; schmilzt beim Erhitzen im stallwasser (Löwig). Feit (l. c.) konnte das eben beschriebene : nicht erhalten.

Magnesiumhypobromit entsteht beim Schütteln von in H_2O verltem MgO mit Br (Löwig). Gelbliche Flüss., wirkt bleichend lard, Gmelin-Kraut 2. 466).

Magnesiumbromat $Mg(BrO_3)_2 + 6H_2O$. Man löst MgO oder Magnekarbonat in wässeriger Bromsäure (Löwig). Durch Behandeln Magnesiumfluorsilikat mit $KBrO_3$ (Rammelsberg, P. A. 52. 89). egelmässige Octaëder, die an der Luft verwittern, beim Erwärmen Krystallwasser schmelzen, bei 200° alles H_2O verlieren und sich höherer T. in MgO, Br und O zersetzen. SG. 2,289 (Topsoë). 1,4 Thln. kaltem H_2O lösl. (Rammelsberg l. c.).

Magnesium und Jod.

Magnesiumjodid, Jodmagnesium kommt in geringen Mengen Meerwasser und in vielen Soolen vor. Bildet sich beim Verbrennen Mg in J-Dampf (Bunsen). Durch Auflösen von MgO in HJ Konzentration der Lsg. (Ladenburg, Handwb. 7. 12; Roscoëhorlemmer 2. 195). Sehr zerfliessliche Kryst., die sich bei rkerem Erhitzen in MgO und J zersetzen. SG. der Lsgn. in H_2O 19,5°:

Proz. MgJ_2	5	10	15	20	25	30	35
SG.	1,043	1,088	1,139	1,194	1,254	1,32	1,395

Proz. MgJ_2	40	45	50	55	60
SG.	1,474	1,568	1,668	1,78	1,915

(Gerlach, Fr. 8. 285; Kremer, P. A. 111. 62).

Magnesiumhypojodit $Mg(JO_2)_2$ (?). Man behandelt MgO mit H_2O und J, wobei rothe Flocken gefällt werden, während wenig Magnesiumjodat und MgJ_2 in Lsg. bleiben (Gay-Lussac, vergl. Gmelin-Kraut 2. 464). Brauner Niederschlag, der sich beim Erhitzen in MgO und J, beim Kochen mit H_2O in MgO und MgJ_2 zersetzt (Gay-Lussac).

Magnesiumjodat $Mg(JO_3)_2 + 4H_2O$ entsteht beim Auflösen von MgO oder Magnesiumkarbonat in wässeriger Jodsäure (Millon, A. ch. [3] 9. 422). Beim Behandeln von Magnesiumnitrat mit einem Alkalijodat (Ditte, Recherches sur l'acide jodique. Paris 1870. 69). Stark glänzende, gut ausgebildete, monokline Kryst. (Marignac, A. Min. [5] 12. 71; J. 1857. 127), die einen Theil des H_2O bei 150° (Marignac), den letzten Rest erst bei 210° (Ditte) verlieren. Beim Erhitzen zersetzen sie sich in MgO, J und O; in 9,43 Thln. H_2O von 15° und in 3,04 Thln. von 100° lösl., aus einer solchen Lsg. scheidet H_2SO_4 Magnesiumsulfat und Jodsäure aus (Ditte).

$Mg(JO_3)_2 + H_2O$ bildet sich beim Erwärmen des vierfach gewässerten Salzes (Millon l. c.).

Monomagnesiumperjodat, Magnesiummetahyperjodat $Mg(JO_4)_2 + 10H_2O$ entsteht beim Auflösen von Magnesiumkarbonat in überschüssiger Ueberjodsäure neben $Mg_2J_2O_9 + 12H_2O$ (Rammelsberg l. c.). In H_2O sehr llösl. Kryst., deren Lsg. sauer reagirt (Rammelsberg l. c.).

Dimagnesiumperjodat, Magnesiumdimesohyperjodat $Mg_2J_2O_9 + 3H_2O$. Man löst Magnesiumkarbonat in wässeriger Ueberjodsäure und trocknet die erh. Kryst. bei 100° (Langlois, A. ch. [3] 24. 268 J. 1852. 345). Prismatische Kryst., die sich beim Glühen unter Rücklassung von MgO zersetzen (Langlois).

$Mg_2J_2O_9 + 12H_2O$ wird erhalten wie das eben beschriebene Salz, nur unterbleibt das Trocknen bei 100° (Langlois l. c.).

$Mg_2J_2O_9 + 15H_2O$ bildet sich neben dem eben angeführten Salz beim Behandeln von Magnesiumkarbonat mit Ueberjodsäure. Beim Behandeln von Magnesiumsulfat mit Natriumperjodat und beim Lösen von Tetramagnesiumperjodat (siehe unten) in wässeriger Ueberjodsäure (Rammelsberg, P. A. 134. 499; J. 1868. 162). Kleine Prismen, die bei 200° alles H_2O verlieren.

Tetramagnesiumperjodat, Magnesiumdihyperjodat $Mg_4J_2O_{11} + 6H_2O$. Man neutralisirt wässerige Ueberjodsäure nahezu mit Magnesiumkarbonat, lässt kryst. und entfernt das gleichzeitig gebildete Perjodat durch Auskochen mit H_2O (Rammelsberg l. c.). Krystallisches Pulver, das bei 200° alles H_2O verliert (Rammelsberg l. c.).

$Mg_4J_2O_{11} + 9H_2O$ kann durch Neutralisiren der bei der Darstellung des Magnesiumperjodates $Mg_2J_2O_9 + 15H_2O$ aus Magnesium-

'at gewonnenen Mutterlauge mit Na_2CO_3 und Trocknen des erhaltenen derschlages gewonnen werden (Rammelsberg l. c.). Amorphe, harte se, die bei 200° alles H_2O verliert und beim Glühen in MgO und $_2$ zerfällt (Rammelsberg l. c.).

Magnesiumkaliumperjodat $Mg_4J_2O_{11}.2K_2J_2O_8$. Entsteht beim Dige- von Dimagnesiumperjodat $Mg_2J_2O_9$ mit Tetrakaliumperjodat $K_4J_2O_9$: $2Mg_2J_2O_9 + K_4J_2O_9 = Mg_4J_2O_{11} + 2K_2J_2O_8$. Beim Fällen einer O_4-Lsg. mit $K_4J_2O_9$ nach: $4MgSO_4 + 3K_4J_2O_9 = Mg_4J_2O_{11} + J_2O_8 + 4K_2SO_4$ (Rammelsberg, P. A. **134**. 503). Krystallin. lerschlag, aus dem H_2O Kaliummetaperjodat und freie Perjodsäure immt, während der Rückstand basisches Magnesiumperjodat und ummetaperjodat enthält (Rammelsberg l. c.).

Magnesiumammoniumperjodat $Mg(NH_4)JO_5 + 3H_2O$ wird durch en einer Lsg. von Dimagnesiumperjodat mit NH_3 erhalten (Rammelsg, P. A. **134**. 510; J. **1868**. 162).

Magnesium und Fluor.

Magnesiumfluorid, Fluormagnesium $MgFl_2$; MG. 62,06; mit 8 Mg, 61,42 Fl; kommt in kleinen, tetragonalen, durchscheinenden st. als Sellaït vor. SG. 2,972; Härte 4 (Strüver, J. Min. **1869**. ; J. **1868**. 1020). Wird erhalten beim Behandeln von Magnesiumonat mit HFl; durch Fällen von $MgSO_4$ mit KFl (Berzelius). m Schmelzen von 4NaFl mit $MgCl_2$ (Röder, Ueber Fluorverbingen. Göttingen 1863. 17). Durch Erhitzen von $MgCl_2$ mit $CaFl_2$, laugen der erkalteten Masse mit H_2O unter Zusatz von HCl (Feldn n, D.R.P. Nr. 41717). Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, durch Umschmelzen mit NaCl in Kryst. von der Form des Sellaït lten wird. Nach der Röder'schen Methode erhält man sehr te lange, dünne, vierseitige Nadeln. Bei der Schmelzhitze des seisens schmilzt die amorphe Modifikation und erstarrt zu glänlen Krystallblättchen (Cossa, Kryst. Z. 1. 207). Beim Erhitzen en die Kryst. Fluorescenz und leuchten nach vorheriger Beleuchg mit elektrischem Licht in violettem Glanz. In H_2O unlösl., in ren kaum lösl., auch nicht in HFl (Gay-Lussac, Thénard, rzelius; P. 1. 22). Durch Doppelzersetzung aus $MgSO_4$ dargestellt NH_3 und Mg-Salzen lösl. Die kryst. Modifikation wird nur durch z. H_2SO_4 beim Erwärmen zersetzt (Cossa l. c.); durch Glühen Kalk wird keine Zersetzung erzielt (Tissier, C. r. **56**. 848; **1863**. 158).

Verwendung. In der Sodafabrikation nach Weldon (D. **182**. ; W. J. **1866**. 127) und in der Glasfabrikation.

Magnesiumzinnfluorid, Fluorzinnmagnesium $MgFl_2.SnFl_4 + H_2O$ entsteht beim Behandeln von $MgCl_2$ mit $2KFl.SnFl_4 + H_2O$ larignac, A. Min. [5] **15**. 256; J. **1859**. 112). Luftbeständige, xagonale und zwar rhomboëdrisch-hemiëdrische Kryst. (Marignac).

Magnesiumnatriumfluorid $MgFl_2.NaFl$ wird beim Kochen von MgO, NaFl und H_2O ($MgO + 3NaFl + H_2O = MgFl_2.NaFl + 2NaOH$) (Tissier, C. r. 56. 848; J. 1863. 158) erhalten, ferner durch Zusammenschmelzen von Mg, Kieselfluornatrium und NaCl neben Magnesiumsilicid. Die Schmelze wird mit H_2O ausgekocht und der Rückstand mit einem Gemisch von HFl und HNO_3 behandelt (Geuther, Jenaer Ztschr. 2. 208; J. 1865. 173). Durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2$ mit überschüssigem NaFl und NaCl (Geuther l. c.). Würfel, die durch $Ca(OH)_2$ unter Bildung von $MgFl_2$ und Na(OH) (Tissier l. c.), sowie beim Erhitzen mit H_2SO_4 zerlegt werden (Geuther l. c.).

Magnesiumborfluorid, Fluorbormagnesium wird durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von Magnesiumkarbonat in Fluorborwasserstoffsäure erhalten, ferner beim Behandeln von $MgFl_2$ mit Fluorborsäure (Berzelius). Grosse Säulen von bitterem Geschmack. llösl. in H_2O (Berzelius, Gmelin-Kraut 2. 472).

Magnesium und Schwefel.

Magnesiummonosulfid MgS. Ueber glühendes Mg leitet man mit Hülfe von H S-Dampf (Reichel, J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Man erh. ein Gemenge von Magnesiumpulver und S im S-Dampf auf Rothglut (Parkinson, Ch. Soc. Ind. [2] 5. 127, 309; J. 1867. 194: vergl. Phipson, Proc. R. Soc. 13. 217; J. 1864. 192). Beim Glühen von Stickstoffmagnesium in H_2S (Briegleb und Geuther, A. 123. 236). Gelbgraue, halbgeschmolzene, poröse, auf frischer Bruchfläche stahlgraue Schlacke oder rothbraune, mikroskopische Kryst., die an feuchter Luft, wie auch mit kaltem H_2O, unter Bildung von Magnesiumsulfhydrat H_2S entwickeln (Reichel l. c.).

Mg_4S_5 wird erhalten beim Ueberleiten von CS_2-Dampf über rothglühendes MgO ($MgO + CS_2 = MgS + COS$) (Frémy, A. ch. [3] 38. 324; J. 1853. 328). Amorphe, hell- bis dunkelrothe, poröse Masse, die mit Fe oder Cu geschmolzen die entsprechenden S-Metalle bildet, ohne dass es gelingt, das abgeschiedene Mg zu isoliren (Reichel l. c.): Petitjean, D. 148. 371; J. 1858. 127). H, Kohlenwasserstoff, sowie CO sind in der Hitze ohne Einwirkung, beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf wird MgO, S, SO_2 und H_2S gebildet (Schumann, A. 187. 306). In H_2O wlösl., die Lsg. entwickelt beim Stehen, schneller beim Kochen H_2S unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ Frémy l. c.).

Magnesiumpolysulfide. **MgS_3**, **MgS_4** und **MgS_5** (?) entstehen beim Behandeln von Magnesiummonosulfid mit S und warmem H_2O (Reichel l. c.). Dunkelgelbe Flüss., löst die Sulfide von Sb und As, zersetzt sich an der Luft in $Mg(OH)_2$, S und H_2S (Reichel).

Magnesiumsulfhydrat, Schwefelwasserstoffmagnesium $Mg(SH)_2$. Entsteht beim Behandeln von MgS mit H_2O (Reichel. J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Man leitet H_2S durch in H_2O

suspendirtes MgO (Pelouze, A. ch. [4] 7. 172; J. 1866. 174); Magnesiumkarbonat wird unter gleichen Verhältnissen zum Theil in $Mg(SH)_2$ übergeführt (Béchamp, A. ch. [4] 16. 245; J. 1868. 158; Naudin und Moutholon, C. r. 83. 58). Statt H_2S lässt sich auch eine verd. Alkalisulfidlsg. verwenden (Berzelius, P. A. 6. 442). Durch Wechselzersetzung eines Mg-Salzes mit Baryumsulfhydrat (Thomsen, P. A. 140. 526; Béchamp l. c.).

Nur in wässeriger Lsg. bekannt. Die Lsg. zersetzt sich beim Verdunsten im Vakuum, beim Vermischen mit einer konz. Lsg. von KSH; beim Kochen fällt unter Entwickelung von H_2S $Mg(OH)_2$ nieder (Berzelius l. c.).

Magnesiumoxysulfid, Magnesiumoxysulfuret MgS.MgO. Man leitet CS_2-Dämpfe und CO_2 über glühendes MgO (Reichel, J. pr. [2] 12. 55; J. 1875. 200). Amorphe, unschmelzbare, schwachröthliche Masse (Reichel).

Magnesiumthiosulfat $MgS_2O_3 + 6H_2O$; MG. 243,54; mit 16,38 MgO, 39,38 S_2O_2, 44,24 H_2O. Man leitet durch eine wässerige Lsg. von Magnesiumsulfid bis zur Entfärbung SO_2. Durch Kochen einer Magnesiumsulfitlsg. mit S (Herschel und Rammelsberg, P. A. 56. 303; J. 1863. 192). Beim Behandeln einer $MgSO_4$-Lsg. mit Baryum- oder Strontiumthiosulfat (Rammelsberg, J. 1863. 191; Letts, Ch. Soc. Ind. [2] 8. 424; J. 1871. 54).

Nach dem Verdunsten neben H_2SO_4; rhombische Prismen (Rammelsberg, Handb. 65). Die Kryst. sind luftbeständig, verlieren bei 150° die Hälfte ihres Krystallwassers, zersetzen sich bei höherer T. in H_2O, S, SO_2, Magnesiumsulfit, $MgSO_4$ und MgO. In H_2O leicht, in Alk. unlösl. (Rammelsberg, P. A. 56. 303; 94. 512).

Magnesiumkaliumthiosulfat $MgS_2O_3.K_2S_2O_3 + 6H_2O$. Beim Erkalten eines heissen konz. Lösungsgemisches von $MgSO_4$ und Kaliumthiosulfat scheidet sich zunächst $MgSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$ aus, dann bei weiterem Konzentriren in der Kälte das obige Doppelsalz (Kessler, P. A. 74. 282). Aus einem Lösungsgemisch der beiden einfachen Salze (Rammelsberg, P. A. 56. 304; 94. 572). Grosse Kryst., welche unter Ausscheidung von S bei 100° schmelzen (Kessler l. c.). Ziehen aus der Luft H_2O an und verlieren im Vakuum neben H_2SO_4 kein H_2O (Rammelsberg).

Magnesiumammoniumthiosulfat $MgS_2O_3.(NH_4)_2S_2O_3 + 6H_2O$ bildet sich bei Einwirkung von Strontiumthiosulfat auf schwefelsaure Ammoniakmagnesia und Abkühlen der erh. filtr. Lsg. unter 0° (Rammelsberg, P. A. 94. 513; Kessler, P. A. 74. 283; J. 1847/48. 368). Leicht zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg, Kessler).

Magnesiumsulfit $MgSO_3 + 6H_2O$; MG. 211,46; mit 18,87 MgO, 30,17 SO_2, 50,92 H_2O. Entsteht beim Einleiten von SO_2 in H_2O, in dem Magnesiumkarbonat suspendirt ist, und Eindampfen der erhaltenen Lsg. (Hager, Ph. C. 16. 1; Ch. C. 1875. 135; Archbold, Pharm. J. Trans. [3] 2. 844; J. 1872. 240; Davis, Pharm. J. Trans. [3] 2. 965).

Entsteht auch neben Magnesiumthiosulfat und -trithionat beim Behandeln von Mg mit wässeriger SO_2 (Schweizer, Am. Chem. [2] 1. 296; Ch. C. 1871. 388; vergl. Muspratt, A. 50. 275).

Hexagonale Kryst. (Rammelsberg, Handb. 68; Werther, J. pr. 35. 52), die an der Luft langsam in Sulfat übergehen, bei 200° alles Krystallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen sich in MgO und SO_2 zersetzen; schliesst man beim Glühen die Einwirkung der Luft aus, so entsteht MgO und $MgSO_4$ (Rammelsberg, P. A. 67. 220). In 80 Thln. kaltem und 120 Thln. heissem H_2O lösl. (Hager); nach Fourcroy und Vauquelin in 20 Thln. kaltem H_2O; llösl. in wässeriger SO_2.

Anwendung. Magnesiumsulfit gelöst in wässeriger SO_2 dient zur Bereitung von Holzzellstoff (Ladenburg, Handwb. 2. 442; 7. 14).

Magnesiumammoniumsulfit $3MgSO_3.(NH_4)_2SO_3 + 18H_2O$ scheidet sich aus einer Lsg. von MgO in überschüssigem Ammoniumsulfit aus (Fourcroy und Vauquelin, Cr. A. 1800. 2, 415). Aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Rammelsberg, P. A. 94. 507; J. 1855. 344). Beim Neutralisiren einer Lsg. von $MgSO_3$ in überschüssiger wässeriger SO_2 mit NH_3. Monokline Kryst. (A. Min. [5] 12. 35; J. 1857. 119).

$MgSO_3.(NH_4)_2SO_3 + 12H_2O$ wird beim Auflösen von MgO in Ammoniumsulfit in der Kälte erhalten (Ladenburg, Hdwtb. 7. 14).

Magnesiumsulfat.

$MgSO_4$; MG. 119,76; 100 Thle. enthalten 33,32 MgO, 66,68 SO_3.

Vorkommen. Im Meerwasser, in Soolen, im Wasser einiger Seen, besonders der Bittersalzseen am Suezkanal, in den Bitterwässern von Epsom, Püllna, Saidschütz, Kissingen, Friedrichshall etc. Beim Austrocknen zahlreicher Seen in der Provinz Toledo bleibt Magnesiumsulfat in Gemeinschaft mit Glaubersalz zurück. Kommt als Efflorescenz auf den Steppen Sibiriens, sowie auf manchen Gesteinen, z. B. auf dem Gneiss bei Freiberg, auf dem Schieferthon bei Offenburg i. B. etc., vor. In bedeutenden Mengen findet sich Magnesiumsulfat in den Abraumsalzen von Stassfurt als Kieserit $MgSO_4 + H_2O$, Kainit $MgSO_4 + K_2SO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$, Schönit oder Pikromerit $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$, Astrakanit $MgSO_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$, Löweit $2(MgSO_4 + Na_2SO_4) + 5H_2O$, Polyhalit $MgSO_4 + 2CaSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$, Krugit etc., ferner in den Magnesiaalaunen wie Pickeringit (Peru), Sonomait (Kalifornien) $3MgSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 33H_2O$.

Darstellung. Beim Erwärmen von $MgSO_4 + 7H_2O$ über 200° (Schmidt, Ph. Ch. 1. 664; Richter, Anorg. Ch. 6. Aufl. 349). Man behandelt MgO mit rauchender H_2SO_4 (Gmelin-Kraut 2. [2] 454).

Eigenschaften. Weisse Masse, SG. 2,607 bis 2,628 (Karsten, Filhol), von bitterem, zusammenziehendem Geschmack. Zersetzt sich in mässiger Glühhitze nicht, schmilzt bei starker und verliert Säure; der in H_2O unlösl. Theil des Glührückstandes liefert mit Säuren H_2S

(Daubeny, Edinb. Phil. J. 7. 111; Boussingault, A. ch. [4] 12. 419). Aus glühendem $MgSO_4$ entwickelt feuchtes H-Gas H_2S und S, der Rückstand besteht aus MgO (Unger, A. 81. 830), Kohle wirkt bei Rothglut reduzirend, Rückstand: MgO (Gay-Lussac, J. pr. 11. 68). Ueber Einwirkung von CO bei Glühhitze vergl. Stammer, Reichel (J. pr. [2] 12. 65), Jacquemin (C. r. 46. 1164; J. 1858. 86). Verhalten gegen Fe und Zn beim Glühen siehe d'Heureuse (P. A. 75. 225; J. 1847/48. 372). Trockener HCl wandelt bei Glühhitze $MgSO_4$ nicht vollständig in $MgCl_2$ um (Hensgen, B. 10. 259). Aus $MgSO_4$ entsteht beim Glühen mit Kohle, in H, H_2S etc. kein Schwefelmagnesium (Reichel). An der Luft zieht das Salz H_2O an. In H_2O langsam und unter starker Erwärmung lösl. (Gmelin-Kraut 2. [2] 456, 459). In konz. HCl wlösl. (Hensgen). Bildungswärme 301,2 (Berthelot).

$MgSO_4 + H_2O$; MG. 137,72; mit 28,87 MgO, 58,10 SO_3, 13,04 H. Vorkommen in der Natur siehe oben.

Darstellung. Entsteht beim Erhitzen von $MgSO_4 + 7H_2O$ auf 132° (Gmelin-Kraut 2. [2] 456). Rohkieserit wird nach dem Auswaschen der in H_2O lösl. Salze auf einem System von Sieben mit fliessendem H_2O behandelt. Das begleitende NaCl wird dabei zum Theil gelöst, zum Theil bleibt es mit den unlösl. Bestandtheilen, wie Anhydrit etc., auf den Sieben zurück. Der zu einem feinen Pulver zerfallene Kieserit wird durch das H_2O in Bassins zum Absetzen transportirt; der hier gewonnene Kieseritbrei wird in Blöcke geformt, die an der Luft bald zu einer cementartigen Masse erhärten, sogenannte Kieseritsteine (Michels, Z. d. Ver. deutsch. Ing. 12. 320; W. J. 1868. 305).

Eigenschaften. Weisse, körnige Masse, seltener monokline Kryst. (Grüneberg, D. 189. 238; W. J. 1868. 308; Tschermak, W. A. 53. [1] 217). SG. 2,517 bis 2,569. In kaltem H_2O unlösl., wird aber dadurch, sowie auch durch feuchte Luft, in $MgSO_4 + 7H_2O$ übergeführt und lösl. (Clemm, Bl. [2] 1. 297; J. 1864. 764; Grüneberg l. c.; Reichardt, A. P. [2] 103. 346; J. 1860. 788; Bischof). Entzieht dem Alk. H_2O (Bräuning, Z. ges. Naturw. 20. 33; J. 1862. 756; vergl. ferner Rammelsberg, P. A. 98. 263; J. 1856. 885; A. P. [2] 127. 58; J. 1866. 951; Reichardt, A. P. [2] 109. 299; Siewert und Leopold, Z. ges. Naturw. 17. 49, 51; J. 1860. 788).

Verwendung. Der Kieserit dient zur Fabrikation von $MgSO_4 + 7H_2O$, sowie zur Appretur baumwollener Gewebe (Muspratt, Hdb. d. techn. Ch. 3. Aufl. 4. 1083). Ferner hat man vorgeschlagen, ihn zur Darstellung von H_2SO_4 (Clemm, W. J. 1864. 256), von Glaubersalz (de Luna, A. 96. 104), von Kaliumsulfat, Pottasche, Soda etc. zu verwenden (Michels, D. 204. 76; Grüneberg, D. 189. 238; B. 1872. 840).

$MgSO_4 + 6H_2O$, Tetragonales Salz. Entsteht durch Einlegen eines kleinen Kryst. von tetragonalem schwefelsaurem Kupfernickeloxyd oder Kupferzinkoxyd in eine konz. Lsg. von $MgSO_4$ in H_2O (Lecoq de Boisbaudran; A. ch. [4] 18. 260). Tetragonale Octaëder, die in der Mutterlauge aufbewahrt oft plötzlich in die des Salzes mit

$7H_2O$ übergehen. Die bei —5° ges. Lsg. kann bis —10 abgekühlt werden, bei stärkerer Abkühlung erfolgt Krystallisation, während die T. auf —6° steigt und während der ganzen Dauer des Erstarrens konstant auf diesem Punkt verbleibt.

Monoklines Salz. Bildung. Man lässt eine $MgSO_4$-Lsg. in der Wärme kryst. (Haidinger, P. A. 6. 191). Beim Erhitzen von $MgSO_4 + 7H_2O$ auf 52° (Mitscherlich). Kryst. aus einer kochend bereiteten und in geschlossenen Gefässen aufbewahrten $MgSO_4$-Lsg. (Loewel, A. ch. [3] 43. 405; J. 1855. 346). Lange Säulen oder in Bündel vereinigte flache Nadeln (Loewel l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 50).

$MgSO_4 + 7H_2O$; MG. 245,48; mit 49,92 $MgSO_4$, 50,08 H_2O. Hexagonales Salz. Darstellung. Aus einer 14 bis 21° warmen Lsg. von 220 bis 225 $MgSO_4 + 7H_2O$ (rhombisch) in 100 H_2O (Loewel l. c.). Aus verdünnteren Lsgn. erhält man das Salz durch Eintauchen eines Kryst. von Kobalt- oder Eisensulfat (Lecoq de Boisbaudran l. c.). Hexagonale Tafeln, die an der Luft rasch verwittern (Loewel l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 50; J. 1857. 150).

Rhombisches Salz, Bittersalz, Englisches Salz, Epsomsalz, Saidschützer, Sedlitzer Salz. Darstellung. Wurde Ende des 17. Jahrh. zuerst von N. Grew aus der Mineralquelle von Epsom gewonnen. Kryst. bei 25 bis 30° aus Magnesiumsulfatlsg. an der Luft (Graham, Phil. Mag. J. 6. 422). In der Technik werden die an der Luft etwas verwitterten Kieseritsteine (s. o.) mit heissem H_2O unter Einströmenlassen von Dampf behandelt; die erhaltenen Laugen lässt man in flachen eisernen Gefässen kryst. (Frank, Ber. d. Wien. Ausstell. 1875. Bd. 3. Abth. I. 363). Die Mutterlaugen von der Chlormagnesiumfabrikation werden entweder direkt mit H_2SO_4 behandelt oder zunächst mit Kalkmilch gefällt und das $Mg(OH)_2$ durch H_2SO_4 in das Sulfat übergeführt. Bei der Darstellung von CO_2 aus Magnesit und H_2SO_4 als Nebenprodukt (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1078). Aus Kainit (Alkaliwerke Westeregeln, D.R.P. Nr. 50596; J. 1866. 218; Kopp und Wills, W. J. 1871. 1183; B. 1869. 289), aus Dolomit (Muspratt l. c.; Swindell, D. 185. 219; Findeisen, Polyt. Notizbl. 1860. 81; Freydier und Dubreul, B. 1873. 1270), aus Serpentin (Muspratt. Handb. d. techn. Ch. 4. 1083). Früher geschah die Darstellung durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der natürlichen Bitterwässer, der Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen (Muspratt l. c.).

Eigenschaften. Farblose, rhombische Säulen oder Prismen von unangenehm bitterem, salzigem Geschmack (Brooke, A. Phil. 22. 40; Mohs und Rammelsberg, Handb. 86; Topsoë und Christiansen, Vidensk. Selsk. Skr. [5] 9. 692; Grailich und Lang, A. W. 27. 23). SG. 1,685 bis 1,751 (Kopp, Joule und Playfair, Schiff, Mohs, Filhol, Krause, A. P. [3] 6. 41). Die Kryst. verlieren in trockener Luft bei gewöhnlicher T. in 45 Tagen 8,3 bis 9,1% H_2O (Mulder), bei 100° oder 22° im Vakuum ca. 5 Mol., bei 132° ca. 6 Mol., das letzte Mol. H_2O entweicht erst bei 210 bis 238° (Graham l. c.). Ueber Verwitterung des Salzes vergl. Schulze (A. [2] 31. 204 bis 233), Wiedemann (J. 1882. 39).

Wasserverlust in Proz.

bei 40°	8,7%		bei 119°	5,8%
„ 60	24,5 „		„ 172	0,3 „
„ 82	1,5 „		„ 201	0,7 „
„ 101	1,5 „			

lder, Scheikund. Verhandl. **1864**. 53; Schröder, B. **4**. 471; edemann, P. A. Jubelband 474).

Das im Vakuum entwässerte Salz nimmt in ca. 10 Tagen aus Luft alles H_2O wieder auf (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 201). feuchter Luft halten sich die Kryst. unverändert; in H_2O llösl. unter rmeabsorption, 85 Thle. Salz mit 100 Thln. H_2O vermischt machen T. von +11,1 bis +3,1° sinken (Rüdorff (B. **2**. 68; J. **1869**. 55).) Thle. H_2O lösen von $MgSO_4$ bei

0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50°	
26,9	29,3	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	43,3	45,6	48,0	50,3	Thle.
55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105°	
52,7	55,0	57,3	59,6	61,9	64,2	66,5	68,9	71,4	73,8	77,9	Thle.

lder, Scheikund. Verhandl. **1864**. 51; Gay-Lussac, A. ch. **11**. 311; bler, A. Ph. **95**. 193; J. **1855**. 310; Hauer, Wien. akad. B. [2] 221; J. **1866**. 58; Diacon, J. **1866**. 61; Gerardin, A. ch. [4] 45). Eine ges. Lsg. siedet bei 105° (Griffith), bei 108,4° (Mulder).

Gefrierpunkt des Lösungswassers liegt für je 1 g $MgSO_4 + 7H_2O$ 0,073° unter 0° (Rüdorff, P. A. **145**. 607; de Copet, A. ch. [4] 531). Erstarrungspunkte von Lsgn., die auf 100 Thle. H_2O $MgSO_4$ alten:

5,26	11,11	17,65	25,00	27,975	28,041	33,3	42,9 Thle.
—0,6	—1,5	—3,0	—5,0	—0	+15	—4,8	+31°

thrie, Phil. Mag. [5] **1**. 365).

SG. der Lsg. von $MgSO_4 + 7H_2O$ in Wasser bei 15°.

MgSO₄ %	SG.	MgSO₄ %	SG.	MgSO₄ %	SG.
1	1,01031	10	1,10529	18	1,19816
2	1,02062	11	1,11668	19	1,21014
3	1,03092	12	1,12806	20	1,22212
4	1,04123	13	1,13945	21	1,23465
5	1,05154	14	1,15083	22	1,24718
6	1,06229	15	1,16222	23	1,25972
7	1,07304	16	1,17420	24	1,27225
8	1,08379	17	1,18618	25	1,28478
9	1,09454				

rlach, Fr. **8**. 287; vergl. Schiff, A. **113**. 186; Anthon, J. pr. 3; Oudemans, Fr. **7**. 419; J. **1868**. 29). Löslichkeit in Alkohol:

00 Thle. 10%iger Alk. lösen bei 15° 39,3 Thle. $MgSO_4 + 7H_2O$
00 „ 20 „ „ „ „ 15 21,3 „ „
00 „ 40 „ „ „ „ 15 1,62 „ „

hiff, A. **118**. 365; J. **1861**. 87; Geraldin, A. ch. [4] **5**. 145).

In HCl llösl. (Richter, Stöchiometrie 2. 245), dabei wird ebenso wenig, wie beim Lösen in HNO_3, ein saures Salz erhalten (Schiff, A. 106. 115). Bei gewöhnlicher T. nimmt das Salz, während es zu einer klaren Flüss. schmilzt, HCl auf; das Krystallwasser dient hier offenbar als Absorptionsmittel für HCl (Hensgen, B. 1877. 259). Ueber Absorption von CO_2 siehe Setschenow (B. 1873. 1461. Corr.; Gmelin-Kraut 1. 524; 2. [2] 461).

Verwendung. In der Medizin als Purgirmittel, zur Darstellung anderer Mg-Präparate, zur Appretur baumwollener Gewebe, zum Entfärben der Rübensäfte, anstatt Chlormagnesium, in der Färberei von Wolle mit Anilinfarben, zu Düngezwecken (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. 4. 1086). Zur Darstellung von Permanentweiss, von Eispapier (Ph. C. 1868. Nr. 12); als Flammenschutzmittel in Verbindung mit Borax (Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1875. Nr. 42).

$MgSO_4 + 12H_2O$ wird beim Abkühlen einer konz. Lsg. von $MgSO_4 + 7H_2O$ unter 0° erhalten (Fritsche, P. A. 42. 577). Grosse, durchsichtige Kryst., die über 0° in $MgSO_4 + 7H_2O$ und H_2O zerfallen.

$MgSO_4 + 24H_2O$ entsteht beim Auflösen von 27,975 Thln. $MgSO_4 + 7H_2O$ in 100 Thln. H_2O und Abkühlen bis —5° (Guthrie, Phil. Mag. [5] 1. 365). Ein nur unter 0° beständiges Kryohydrat, das sich über 0° in $MgSO_4 + 7H_2O$ und H_2O zersetzt (Guthrie).

$4MgSO_4 + 7H_2O$. Man erh. $MgSO_4 + 7H_2O$ auf 100° im Vakuum (Jacquelain, A. ch. [3] 32. 201). Nimmt an der Luft H_2O auf und bildet die Hydrate:

$4MgSO_4 + 9H_2O$,

$4MgSO_4 + 10H_2O$ (Jacquelain l. c.).

Magnesiumkaliumsulfat $MgSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$ findet sich in den Stassfurter Abraumsalzen als Schönit, in vulkanischen Produkten als Pikromerit, im Meerwasser, in den Salzsoolen von Lüneburg und Schönebeck a. E. (Busch, Hermann, Arch. des Apothekervereins [Brandes] 28. 257 bis 259). Wird beim Behandeln des Kainits mit H_2O, bei der Verarbeitung des Kieserits mit KCl auf K_2SO_4, der Abraumsalze, des Meerwassers und der Salzsoolen, sowie durch Eindampfen einer Lsg. molekularer Mengen beider Salze erhalten (Busch, Hermann l. c.; Schröder, B. 7. 1117; Schwarz, D. 198. 159).

Durchsichtige, prismatische, monokline Kryst. (Rammelsberg, Handb. 237; Murmann und Rotter, A. W. 34. 142; Brooke, A. phil. 22. 41; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; Topsoë und Christiansen, Viedensk. Selsk. Skr. [5] 9. 737). Verlieren bei 100° 4 Mol., bei 132° alles H_2O (Tiedgens, Graham). Entwässert und in H geglüht wird H_2S, H_2O, S, MgO und K_2S gebildet (Schumann, A. 187. 306). 100 Thle. H_2O lösen bei

0°	14,1 Thle. $MgSO_4.K_2SO_4$	45°	40,5 Thle. $MgSO_4.K_2SO_4$
10	19,6 „ „	55	47,0 „ „
20	25,0 „ „	60	50,2 „ „
30	30,4 „ „	65	53,0 „ „
35	33,2 „ „	75	59,8 „ „

(Tobler, A. 95. 193; J. 1855. 309).

Nach Mulder (Scheikund. Verh. Rotterdam **1864**. 227) lösen 100 Thle. H_2O von 16,5° 22,7 Thle. $MgSO_4.K_2SO_4$. Ungenügende Mengen H_2O hinterlassen K_2SO_4, aus dieser Lsg. scheidet sich zunächst das Doppelsalz, dann aber Mg-reichere Salze aus (Schwarz l. c.). SG. 2,053 bei 3,9° (Schule und Playfair), 1,995 (Schiff, A. **113**. 183), des geschmolzenen und wieder erstarrten Salzes 2,74 (Schröder, B. **7**. 1117). SG. der Lsg. bei 15°.

%	SG.	%	SG.	%	SG.	%	SG.
2	1,0129	8	1,0530	14	1,0950	20	1,1388
4	1,0261	10	1,0668	16	1,1094	22	1,1539
6	1,0394	12	1,0808	18	1,1240		

Ueber die Zusammensetzung des Schönits vergl. Reichardt (N. Jahrb. Miner. **1865**. 602; J. **1865**. 900; A. P. [2] **127**. 46); Gmelin-Kraut (**2**. [2] 485); Erlenmeyer (B. **2**. 289); Mitscherlich.

Der Schönit dient zur Gewinnung von Kaliumsulfat und Kalialaun, als Düngemittel (Grüneberg, W. J. **1868**. 281; **1869**. 241; Pfeiffer, Hdb. d. Kaliindustrie 1887).

Magnesiumsulfatkaliumchlorid $MgSO_4.KCl + 3H_2O$ kommt als Kainit in grossen Mengen in den Stassfurter Abraumsalzen und im Steinsalz von Kalusz in Galizien vor. Krystallisirt aus einem Lösungsgemisch beider Salze (Karsten, Phil. d. Chemie Berlin **1843**. 107, 171).

Meist durchscheinende, gelbliche, graue, derbe Massen von feinkörnigem Bruch, selten farblose Kryst. (Tschermak, A. W. [1] **63**. 311; J. **1871**. 1183; Groth, P. A. **137**. 442; J. **1869**. 1240). Verliert beim Erhitzen H_2O und HCl (Tschermak l. c.), verwittert neben H_2SO_4 (Rammelsberg, A. P. [2] **127**. 58; J. **1866**. 951), wird durch feuchte Luft, H_2O und Alk. in Magnesiumkaliumsulfat (Schönit) und $MgCl_2$ zersetzt; in H_2O vollständig lösl. (Zincken, Jahrb. Min. **1865**. 310, 602, 859; J. **1865**. 899; Frank, B. **1**. 121; J. **1868**. 1019). 100 Thle. H_2O von 18° lösen 79,56 Kainit (Krause, A. P. [3] **6**. 326). In einem Gemisch von gleichen Theilen Alk. und Ae. unlösl. (Lehmann, Henneberg's landwirth. J. B. **1867**/**68**. 416). SG. 2,131 bis 2,154 (Zincken l. c.; Reichardt, A. P. **127**. 41). A. Frank gab dem Kainit die Formel $MgSO_4.MgCl_2.K_2SO_4 + 6H_2O$, was 24,15 $MgSO_4$, 19,09 $MgCl_2$, 35,05 K_2SO_4 und 21,71 H_2O entsprechen würde, das Verhalten des Salzes spricht aber mehr für die von Tschermak aufgestellte (Frank, Tschermak l. c.; Erlenmeyer, B. **2**. 289; J. **1869**. 19). Ueber Zusammensetzung des Kainits vergl. ferner Schwarz (D. **219**. 345; Ch. C. **1876**. 232), v. Hauer (Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1870; W. J. **1870**. 211), Jaiot (C. r. **73**. 965; Ch. C. **1871**. 710).

Dient als wirksames Düngemittel für die Zuckerrübenkultur, zur Darstellung von Schönit bezw. K_2SO_4. Zu letzterem Zweck sind eine grosse Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden, die auf Anwendung geeigneter Lösungsmittel beruhen und bei denen die Beseitigung des vorhandenen NaCl grosse Schwierigkeiten bereitet (Pfeiffer, Hdb. der Kaliindustrie 1887; Dupré und Hake, D.R.P. Nr. 6053; Precht, D.R.P. Nr. 10637, 13421; Brünges, D.R.P. Nr. 10701, 10642, 12875, und Andere).

Magnesiumsulfatkaliumnitrat (?). Ein bei 10° hergestelltes Lösungsgemisch beider Salze, zeigt keine Fällung (Karsten, Phil. d. Chemie Berlin **1843**. 101, 171).

Magnesiumnatriumsulfate. Ueber das Verhalten von $MgSO_4$- und $NaSO_4$-Lsg. zu einander, sowie eines Gemenges beider Salze zu H_2O vergl. Karsten (Phil. d. Chem. **1843**. 98); Pfaff (A. **99**. 224; J. **1856**. 275); Diacon (J. **1866**. 61).

$MgSO_4.Na_2SO_4 + 4H_2O$ kommt als Blödit oder Astrakanit und Simonyit vor und scheidet sich aus dem Lösungsgemisch beider Salze beim Abkühlen nicht unter 36,5° aus (Arrot, Phil. Mag. **24**. 502; Berz. J. B. **25**. 261). Simonyit bildet monokline Kryst. oder steinsalzartige Massen (Groth und Hintze, Z. geol. Ges. **23**. 670; vom Rath, P. A. **144**. 586; Tschermak, A. W. [1] **60**. 719). Blödit bildet weisse, orangefarbene bis röthliche durchscheinende Kryst. (v. Hauer, Jahrb. geol. Reichsanst. **1856**. 605; J. **1856**. 875; Dana's System 5. Aufl. 643; John, Unters. 1811). Simonyit verliert im Wasserbade 7,33% H_2O (Tschermak), bei 100° 8,8% H_2O, bei 150° 10,12% (Groth und Hintze, J. B. **1871**. 1181), bei 100 bis 130° 10,05% H_2O, zwischen 130 und 300° 10,09%, beim Glühen den Rest (vom Rath, P. A. **144**. 586; vergl. auch Reichardt, Jahrb. Min. **1871**. 856; J. **1871**. 1181). Beim beginnenden Erstarren glüht das entwässerte und geschmolzene Salz wieder auf (Tschermak l. c.; J. **1869**. 1241). SG. des Blödits 2,251 (v. Hauer l. c.); des Simonyits 2,223 bis 2,244 (Groth und Hintze). Härte 2,5 bis 3,5. Ueber Zusammensetzung vergl. Tschermak, Paul (Ztschr. geol. Ges. **23**. 670; Mineral. Mitth. **1872**. 58), Reichardt, Zincken und Lössner (B. H. Z. **30**. 271; J. **1871**. 1181).

$(MgSO_4.Na_2SO_4)_2 + 5H_2O$ kommt als Löweit vor und bildet fleischrothe bis gelblichweisse, glasglänzende Massen mit tetragonaler Spaltbarkeit. SG. 2,376. Härte 2,5 bis 3 (Haidinger, B. **2**. 166; J. **1847/48**. 1219; v. Hauer l. c.; Dana's System 5. Aufl. 643). Analysen: Karafiat und v. Hauer (l. c.).

$MgSO_4.Na_2SO_4 + 6H_2O$ (Link, Cr. A. 1796. 1. 30; Gmelin-Kraut **2**. 491).

$MgSO_4.Na_2SO_4 + 8H_2O$ kommt in dem im Sommer ausgetrockneten Boden der Seen von Toledo vor und bildet durchsichtige, prismatische Kryst. (Munos y Luna, J. Pharm. [3] **26**. 125; J. **1854**. 893).

Magnesiumsulfatnatriumchlorid (Karsten, Phil. d. Chem. **1843**. 93; Salinenkunde **2**. 311; Gmelin-Kraut 6. Aufl. **2**. 492). $MgCl_2$ veranlasst eine leichtere Löslichkeit von Na_2SO_4 in H_2O (Balard l. c.).

Magnesiumammoniumsulfat $MgSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ kommt als Cerbolit in den toskanischen Borsäurequellen vor (Popp, A. Spl. **8**. 1; Schmidt, A. **98**. 273; Becchi, C. r. **58**. 583; J. **1864**. 857). Krystallisirt aus einem konz. Lösungsgemisch beider Salze (Rheineck, D. **202**. 271; Mulder, Scheikund. Verhand. Rotterdam **1864**. 226). Durchsichtige, bitter schmeckende, monokline Säulen oder Tafeln, isomorph mit dem K-Salz (Rammelsberg, Hdb. 238; Brooke, A. **23**. 117). Optisches Verhalten der Kryst. Murmann und Rotter (A. W. **34**. 145). Topsoë und Christiansen (Vidensk. Selsk. Skr. [5] **9**. 735). Verlieren bei 120° 25,8 bis 26,1%, bei 132° alles H_2O; schmelzen in der

ze und zersetzen sich (Rheinek). 100 Thle. H_2O lösen bei 13°
) Thle. wasserfreies Salz (Mulder). 100 Thle. H_2O lösen
$SO_4(NH_4)_2SO_4$ bei

0	10	15	20	30	45	50	55	60	75°
9,0	14,2	15,7	17,9	19,1	25,6	30,0	31,9	36,1	45,3 Thle.

·bler, A. 95. 193; J. 1855. 310). SG. 1,68 (Schiff), 1,717 bei 3,9°
ule und Playfair), 1,720 (Topsoë), 1,721 (Thomson); Analysen
Cerbolit: Popp l. c.; Reineck, D. 202. 268).

Magnesiumcalciumsulfat $MgSO_4 . MgO . CaSO_4$. Ein Gemisch von Iol. Kieserit, 1 Mol. $Ca(OH)_2$ und H_2O erstarrt unter Wärmeentkelung (Grüneberg, B. 1872. 841). Nach dem Glühen gepulvert mit H_2O angerührt, erhärtet die Verbindung zu einer marmorgen Masse (Grüneberg). Ueber das Verhalten von $MgSO_4$-Lsg. en $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ s. Karsten (Phil. d. Chemie 1843. 176), Hunt I. Am. [2] 26. 109; 28. 170, 365; J. 1858. 128; 1859. 134); gegen O_4 Karsten (Salinenkunde 2. 304), Droeze (B. 1877. 340), Fass-.der (B. 9. 1358). Verhalten von $CaSO_4$ gegen $MgCO_3$, MgO und $OH)_2$ Fleischer (J. pr. [2] 6. 274; J. 1872. 240), Gössmann I. Am. [2] 42. 217, 368), Hunt (l. c. [2] 42. 49; J. 1866. 175,), Bineau (A. ch. [3] 51. 302), Gmelin-Kraut (6. Aufl. 2. 496).

Magnesiumcalciumkaliumsulfat $MgK_2(SO_4)_2 . 2CaSO_4 + 2H_2O$ kommt Polyhalit und Krugit in den Stassfurter Abraumsalzen vor. Rhomhe, langgestreckte Säulen (Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 498; na's Syst. 5. Aufl. 641). Bildet gewöhnlich stenglige, faserige, en farblose, meist röthliche, seltener grau gefärbte Massen. Kaltes) entzieht K_2SO_4 und $MgSO_4$; verliert beim Erhitzen alles H_2O, milzt schliesslich und erstarrt dann zu einer amorphen Masse, letztere willt in H_2O zu einer sehr voluminösen Masse auf und verliert nell alles K_2SO_4 und $MgSO_4$ (H. Rose, P. A. 93. 1; J. 1854. 292). 2,760; Härte 2,5 bis 3. Ueber die Zusammensetzung des Polyhalits ummelsberg (P. A. 68. 512), Stromeyer (Schw. 29. 389), H. Rose A. 93. 1; J. 1854. 292), Reichardt (A. P. [2] 109. 204; 139. J. 1862. 757; 1869. 1240), Schober (N. Rep. 17. 129; J. 1868. 9), Gmelin-Kraut (6. Aufl. 2. 497).

Magnesiumbisulfat. Saures Magnesiumsulfat $Mg(HSO_4)_2$ oder $SO_4 + H_2SO_4$. Man löst $MgSO_4$ in heisser H_2SO_4 (Schiff, A. 106.). H_2SO_4 vom SG. 1,7 löst $MgSO_4$ besonders leicht (Schultz, sert. Berlin 1868. 26; J. 1868. 153). Glänzende, sechsseitige eln (Schiff); prismatische Säulen (Schultz).

Magnesiumpersulfat $MgSO_4 + 3H_2SO_4$ wird beim Auflösen von SO_4 in kochender H_2SO_4 erhalten (Schultz l. c.). Kleine, flache, nzende Kryst. (Schultz).

Magnesiumsulfat und -karbonat. Frischgefälltes Magnesiumkarbonat sich in Magnesiumsulfatlsg. (Hunt, Sill. Am. J. [2] 42. 49; 1866. 175).

Magnesiumsulfokarbonat. Man behandelt MgO mit H_2O und CS_2 alker. Ch. N. 30. 28; J. 1874. 235). Gelbe, lösl. Verbindung alker).

Magnesium und Stickstoff.

Magnesiumnitrid, Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 entsteht bei der Dest. von Rohmagnesium (Deville und Caron, C. r. **44**. 394; J. **1857**. 148). Beim Erhitzen von Mg in N oder NH_3 (Briegleb und Geuther, A. **123**. 236; J. **1862**. 103, Paschkowezky, B. **24**. 3940; J. pr. **47**. 89). Beim starken Glühen von Magnesiumsilicid in N (Geuther, Jen. Z. **2**. 205; J. **1865**. 189; Merz, B. **1891**. 3940). Grünlichgelbes, beim Erhitzen braungelbes, amorphes Pulver, das im O mit starkem Glanze verbrennt, beim Erhitzen an der Luft sich langsam zu MgO oxydirt und durch feuchte Luft oder H_2O in $Mg(OH)_2$ und NH_3 zerlegt wird. Die Einwirkung von H_2O auf Magnesiumnitrid ist so heftig, dass wenig H_2O auf letzteres getropft ins Sieden geräth. H_2SO_4 ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme wird unter Entwickelung von SO_2 Magnesium- und Ammoniumsulfat gebildet. In HCl und HNO_3 unter Bildung der entsprechenden Salze lösl. Cl wirkt erst bei Glühhitze ein und liefert $MgCl_2$ und NH_4Cl; H_2S bildet bei schwachem Glühen Schwefelmagnesium und $(NH_4)_2S$; Phosphorchlorid: $MgCl_2$ und Phosphorstickstoff, bei 170° im zugeschmolzenen Rohre eine dunkelgefärbte Masse, deren Lsg. in H_2O Metaphosphorsäure enthält. CO_2 und CO bilden mit Magnesiumnitrid bei Rothglut MgO, CN und C nach: $Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + 2CN + C$; $2Mg_3N_2 + 3CO_2 = 6MgO + 2CN + 2N + C$ (Briegleb und Geuther l. c.).

Magnesiumnitrit $Mg(NO_2)_2 + 2H_2O$ (Hampe, A. **125**. 334; J. **1863**. 160) entsteht beim Kochen einer Lsg. von Silbernitrit mit MgO (Fischer, P. A. **74**. 115). Durch Wechselzersetzung von Baryumnitrit mit $MgSO_4$ (Lang, P. A. **118**. 289; J. **1862**. 89); Lang gibt aber die Formel: $Mg(NO_2)_2 + 3H_2O$ an. Blätterige, zerfliessliche Masse, die sich beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen zersetzt (Fischer, Lang). In absolutem Alk. llösl. (Hampe).

Magnesiumkaliumnitrit $Mg(NO_2)_2 . 2KNO_2 + H_2O$ (?) wird aus einem Lösungsgemisch der einfachen Salze erhalten (Lang, P. A. **118**. 293; J. **1862**. 99). Zerfliessliche Kryst. (Lang).

Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Man erh. $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, bis sich NO_2 zu entwickeln beginnt, und löst den erh. Rückstand in HNO_3 (Ditte, C. r. **89**. 641). Grosse, sehr hygroskopische, prismatische Kryst. (Ditte).

$Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$ wird erhalten beim vorsichtigen Erhitzen von $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ (Ditte, C. r. **89**. 641). Glasartige, durchsichtige Masse, die vor dem Festwerden leicht im Zustande der Ueberschmelzung verharrt und dann plötzlich unter starker Wärmeentwickelung fest wird; bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich salpetrige Säure (Ditte l. c.; Graham, Schw. **55**. 195).

$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, MG. 255,48 mit 15,62 MgO, 42,20 N_2O_5, 42,18 H_2O entsteht beim Lösen von MgO oder $MgCO_3$ in HNO_3 und Verdampfen (Graham l. c). Rhombische Säulen und Nadeln (Graham). Regelmässige, grosse, trikline Kryst. (Chodnew, A. **71**. 241; J. **1849**.

Monokline Kryst. (Marignac, A. Min. [5] 9. 29; J. 1856. 336), nen scharf bitteren Geschmack besitzen, neben H_2SO_4 28,25% 'erlieren, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen, bei 100° % H_2O und etwas HNO_3 verlieren und bei stärkerem Erhitzen ·ige Säure entwickeln; bei 400° haben die Kryst. noch nicht I_2O verloren, erst bei schwachem Glühen entweicht der letzte .es H_2O zusammen mit HNO_3, die dabei in NO_2 und O zerfällt am, Chodnew l. c.); beim Erhitzen in CO_2 wird schon bei 150° abgespalten (Gernez, C. r. 64. 606; J. 1867. 86).

Wasserverlust der Krystalle beim Erhitzen.

: des zens ıden	T. Grad	Verlust von H_2O %	Dauer des Erhitzens Stunden	T. Grad	Verlust von H_2O %
	110 bis 115	20,87	28	140 bis 150	34,72
½	115 „ 120	28,97	6	150 „ 155	35,10
	120 „ 125	31,05	5	210	35,32

Bei 250 bis 255° entweichen in Gemeinschaft mit HNO_3 6,87% Chodnew, A. 71. 241; J. 1849. 262). In nicht zu trockener sind die hygroskopischen Kryst. beständig, in H_2O und Alk. llösl. ıam, Chodnew, vergl. Einbrodt, A. 65. 115; J. 1847/48. 396). efrierpunkt der wässerigen Lsg. sinkt für je 1 g Salz und $12H_2O$ 132° (Rüdorff, P. 145. 607). Aus einer konz. Lsg. in H_2O et KOH oder NaOH erst beim starken Verdünnen $Mg(OH)_2$ aus sten, Phil. d. Chem. Berlin 1843. 176 bis 178).

SG. der Lösungen in H_2O bei 14°.

SG.	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ %	SG.	$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ %
1,0034	1	1,1347	30
1,0202	5	1,1649	35
1,0418	10	1,1909	40
1,0639	15	1,2176	45
1,0869	20	1,2397	49
1,1103	25		

ɜmans, Zeitschr. f. anal. Ch. 7. 419; J. 1868. 29).

Anwendung. Dient zum Entkletten der Wollfasern.

Magnesiumcalciumnitrat scheidet sich aus einem konz. Lösungsch beider Salze aus (Karsten, Bergman, Opusc. 1. 365).

Basische Magnesiumnitrate. $\mathbf{Mg(NO_3)_2 + 2MgO}$ bildet sich beim en von $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, bis die anfangs geschmolzene Masse eworden und kein H_2O mehr entweicht (Chodnew, A. 71. 241; 19. 262). Weisse, pulverige, in H_2O und Alk. unlösl., in Säuren Masse, die beim Glühen in MgO, NO_2 und O zerlegt wird lnew).

$Mg(NO_3)_2.7MgO$ wird beim Erhitzen von $Mg(NO_3)_2 + 3H_2O$, bis sich NO_2 entwickelt, erhalten (Ditte, C. r. 89. 641). Weisse Blättchen, die sich beim Erhitzen zersetzen und in H_2O wlösl. sind.

Magnesium und Phosphor.

Magnesiumphosphid, Phosphormagnesium Mg_3P_2 entsteht beim raschen Erhitzen von Mg-Pulver mit amorphem P auf Rothglut (Parkinson, Ch. Soc. Ind. [2] 5. 125, 309; J. **1867**. 194). Man leitet P-Dampf in einer CO_2-Atm. über zum Glühen erh. Mg-Pulver (Blunt, Ch. Soc. Ind. [2] 3. 106; J. **1865**. 173; vergl. auch Parkinson l. c.). Beim Erhitzen von Mg mit einer wasserfreien P-haltigen, anorganischen oder organischen Verbindung in einem dünnen und engen Glasrohr (Bunsen, A. **138**. 292; J. **1866**. 783; Schön, Fr. 8. 53, 55; J. **1869**. 865). Stahlgraue, glänzende, harte, spröde, sehr schwer schmelzbare Masse, die beim Glühen an der Luft langsam oxydirt wird, an feuchter Luft unter Entbindung von Phosphorwasserstoff $Mg(OH)_2$ bildet und durch H_2O unter lebhafter Phosphorwasserstoffentwickelung zerlegt wird. Auf verd. HNO_3 und HCl zeigt es gleiche Einwirkung, von Königswasser wird es nur schwierig unter Oxydation gelöst (Parkinson, Blunt).

Magnesiumhypophosphit $Mg(H_2PO_2) + 6H_2O$ wird durch Wechselzersetzung von Baryumhypophosphit mit Magnesiumsulfat erhalten (Wurz, A. ch. [3] 7. 194). Man kocht eine Lsg. von Magnesiumoxalat mit Calciumhypophosphit (H. Rose, P. A. **12**. 85). Glänzende harte, leicht verwitternde Tesseraloctaëder mit Würfelflächen (Rammelsberg, A. B. **1872**. 432; J. **1872**. 208; H. Rose l. c.). Die Kryst. verlieren bei 100° 34,08%, bei 180° alles Krystallwasser, fangen entwässert im H-Strom erh. an zu glühen, liefern zuletzt selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und P und hinterlassen ein aus P, meta- und pyrophosphorsaurem Magnesium bestehendes Gemisch (Rammelsberg l. c.).

Magnesiumphosphit $MgHPO_3$ wird durch Kochen von MgO mit sehr verd. phosphoriger Säure und Verdunsten der Lsg. im Vakuum neben H_2SO_4 erhalten (Rose, P. A. 9. 28). Beim Erhitzen einer mit Na_2CO_3 nahezu neutralisirten und mit $MgSO_4$ versetzten Lsg. von Phosphorchlorür in H_2O; man kocht die durch Lösen von MgO in phosphoriger Säure entstandene Lsg. und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit kochendem H_2O aus (Rammelsberg, P. A. **131**. 359; J. **1867**. 141). Krystallrinden oder lockeres, weisses Pulver, je nach der Darstellungsweise; Krystallwassergehalt: Rammelsberg (B. **1876**. 1577). Beim Glühen entweicht neben viel H_2O zuerst H, dann Phosphorwasserstoff und schliesslich erfolgt unter Feuererscheinung Umwandlung in Magnesiumpyrophosphat. Im H-Strom geglüht entweicht P und ein rothbraunes Gemenge von Magnesiumpyrophosphat, MgO und P bleibt zurück; beim Abdampfen mit HNO_3 entsteht ebenfalls Pyrophosphat. In H_2O wlösl. (Rammelsberg, Rose l. c.).

Magnesiumammoniumphosphit $3MgHPO_3(NH_4)_2HPO_3 + 16H_2O$ entsteht beim Behandeln der durch Zersetzung von Phosphorchlorür mit H_2O erhaltenen Flüss. mit einem Mg-Salz und NH_3 (Rammelsberg, P. A. **131.** 367). Durchsichtige Kryst., die bei 230° 45,7% $H_2O + NH_3$ verlieren; bei weiterem Erhitzen bleibt unter Freiwerden von H und P ein Rückstand, der aus Magnesiumpyro-, -metaphosphat und vermuthlich auch aus Magnesiumphosphid besteht (Rammelsberg).

Magnesiumhypophosphat. Man fällt eine $MgSO_4$-Lsg. mit Natriumhypophosphat oder mit Unterphosphorsäure nach Zusatz von NH_3 (Salzer, A. **187.** 329). Weisser, krystallinischer Niederschlag.

Magnesiumorthophosphat $Mg_3(PO_4)_2 + 7H_2O$; MG. 387,14; 100 Thle. enthalten 30,92 MgO, 36,61 P_2O_5, 32,47 H_2O. Vorkommen. In Verbindung mit Fluormagnesium als sehr seltenes Mineral, Wagnerit oder Pleuroklas $Mg_3(PO_4)_2 + MgFl_2$, in monoklinen Kryst. (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. **7.** 1087); ferner in den Cerealien, gelangt aus diesen in den Thierkörper (Knochen, Harn, Darmsteine), im Guano etc. (Stein und Tollens, A. **187.** 79).

Entsteht beim wiederholten Kochen von Magnesiummonophosphat $MgHPO_4 + 7H_2O$ mit stets zu erneuerndem H_2O, bis letzteres keine saure Reaktion mehr zeigt (Schaffner, A. **50.** 145; Debray, A. ch. [3] **61.** 430; J. **1860.** 72). Durch Auflösen der beim Vermischen von konz. Lsg. von $MgSO_4$ und Na_3PO_4 entstehenden amorphen Niederschläge in $MgSO_4$-Lsg. und Kochen (Gregory, A. **54.** 98; H. Rose, P. A. **76.** 24; Fresenius, Qualitative Anal. XIII. Aufl. 117; Graham).

Schweres, weisses, geschmackloses, amorphes Pulver, das bei 100° etwas, bei 180° 23%, beim Glühen 9,1% H_2O verliert und dabei verglimmt. In Säuren, ausgenommen Essigsäure, llösl. (Schaffner l. c.). 1 l H_2O löst in 7 Tagen 0,1 g geglühtes und 0,205 g frischgefälltes Salz (Völker, J. **1862.** 131). Nach Liebig (A. **106.** 185; J. **1858.** 501) löst 1 l H_2O, enthaltend 2 g NaCl: 75,8 mg, mit 3 g Natriumnitrat: 61,9 mg Magnesiumphosphat.

$Mg_3(PO_4)_2 + 22H_2O$ wird beim Vermischen stark verd. Lsg. von $MgSO_4$ und Na_2HPO_4 erhalten oder man versetzt deren konz. Lsg. mit Natriumbikarbonat bis zur alkalischen Reaktion (Stein und Tollens, A. **187.** 79). Durch Fällen einer $MgSO_4$- oder $MgCl_2$-Lsg. mit einem Gemisch von Dinatriumphosphat und Borax und Auswaschen des Niederschlages (Kraut, Gmelin-Kraut 3. 446). Krystallinischer Niederschlag, der neben H_2SO_4 43,8%, bei 100° 10,86% und beim Glühen 4,77% H_2O verliert (Kraut l. c.). Beim Digeriren mit Ammoniumkarbonatlsg. wird Ammoniummagnesiumphosphat gebildet (Stein und Tollens l. c.).

Magnesiumphosphatfluorcalcium $2Mg_3(PO_4)_2 . CaFl_2$ kommt als Kjerulfin vor, der vermuthlich mit dem Wagnerit identisch ist (Bauer, Z. d. gelehrt. G. **1875.** 230; Brögger, Z. f. Krystallographie III. **1879.** 474; Pisam, Bl. soc. min. **2.** 43; N. J. f. Min. **1880.** II. 73; Rammelsberg, Z. d. gelehrt. G. **1879.** 107). Blassrothe, gelbliche, fettglänzende, in dünnen Stücken durchscheinende Masse mit einer sehr

unvollkommenen Spaltbarkeit. SG. 3,15. Härte 4 bis 5 (Wittsteir Pharm. Viertelj. 22. 448; v. Kobell, J. pr. [2] **7.** 272; J. **1873.** 1185

Magnesiumcalciumphosphatcalciumchlorofluorid $(Mg.Ca)_3(PO_4)_2$ $(CaMg)(Fl.Cl)_2$ wird beim Zusammenschmelzen von $CaFl_2$, Magnesium phosphat und überschüssigem $CaCl_2$ erhalten (Deville und Caron A. ch. [3] **67.** 456; J. **1863.** 141). Monokline Kryst. (Deville un Caron).

Monomagnesiumphosphate. $2MgHPO_4 + 3H_2O$ entsteht beim Trock nen von $MgHPO_4 + 14H_2O$, im Exsiccator (Reischauer, N. Rep Pharm. **12.** 43; **14.** 57; J. **1865.** 175).

$MgHPO_4 + 3H_2O$ scheidet sich aus den Mutterlaugen von $MgHPO$ $+ 9H_2O$ aus (Debray, A. ch. [3] **61.** 430; J. pr. **97.** 116). Kleine glänzende Kryst. (Debray).

$MgHPO_4 + 6H_2O$ wird beim Vermischen der Lsg. von $2MgSO_4 +$ $7H_2O$ in 32 Thln. H_2O und $1Na_3PO_4$ in 32 Thln. H_2O und Krystalli sirenlassen bei oder über 36° erhalten (Reischauer l. c.). Durc Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von $Mg_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ und Ver dampfen im Vakuum (Gerland, J. pr. [2] **4.** 127). Beim Behandel von Magnesiumkarbonat mit wässeriger Phosphorsäure und Kochen de erh. Lsg. (Debray l. c.). Kleine, glänzende Nadeln, die beim Er hitzen mit H_2O auf 120° $Mg_3(PO_4)_2 + 7H_2O$ und ein lösl. saure Phosphat bilden. Verlieren neben H_2SO_4 kein H_2O.

$MgHPO_4 + 7H_2O$ kommt in den menschlichen Fäces vor (Reischaue l. c.) und entsteht beim Fällen einer Mg-Lsg. mit Na_2HPO_4. Beir Eintropfen von Phosphorsäure in Magnesiumacetatlsg. (Debray l. c. Bergman, Opusc. **1.** 365; Ladenburg, Handwb. **7.** 23). Weisse Niederschlag, in Säuren llösl., in H_2O wlösl. (Debray).

$MgHPO_4 + 9H_2O$ entsteht beim längeren Digeriren von Phosphor säure mit Magnesiumkarbonat im Ueberschuss (Debray l. c.). Kryst (Debray).

$MgHPO_4 + 14H_2O$ bildet sich beim Vermischen der Lsg. von 2 Thln. $MgSO_4 + 7H_2O$ in 32 Thln. H_2O und 2 Thln. Na_3PO_4 in 32 Thln. H_2O und Krystallisirenlassen unter 36° (Schaffner, A. **50** 145; Graham und Riffault, A. ch. **19.** 90; Fourcroy, A. ch. **2.** 278) Bei Anwendung von konzentrirteren Lsgn. von $MgSO_4 + 7H_2O$ und Na_3PO_4 muss der erhaltene amorphe Niederschlag, um in Kryst. über geführt zu werden, mit CO_2 behandelt werden (Percey, Phil. Mag [3] **26.** 194; J. **1849.** 230). Kleine, sechsseitige Säulen oder Nadeln die an der Luft schnell verwittern, bei 100° 8 Mol. H_2O verlieren und beim Aufbewahren, auch wenn sie in Glasgefässen hermetisch ein geschlossen sind, in die Verbindung mit 6 Mol. H_2O übergehen (Graham Reischauer). Beim Erhitzen auf 176° verliert das Salz weiter 6 Mol. H_2O und geht bei stärkerer Hitze in Pyrophosphat übe (Graham, Phil. Mag. **2.** 20; A. **29.** 24). In H_2O wlösl., in verd Säuren leichter (Graham). 1 Thl. Salz löst sich in 322 Thln. H_2O diese Lsg. trübt sich bei 50° und zersetzt sich beim Sieden (Schaff ner, A. **50.** 145). Verhalten gegen NH_3 und SO_2 vergl. Lesieu (C. r. **59.** 191; J. **1864.** 193), Pavesi und Rotondi (B. **1874.** 818) bezw. Gerland (J. pr. [2] **4.** 127; J. **1871.** 280).

$MgH_4P_2O_8 + 2H_2O$. Aus heisser konz. Lsg. von MgO in überschüssiger Phosphorsäure durch Abkühlen gewonnen und durch Waschen mit Ae. gereinigt; kugelförmige Krystallaggregate, in H_2O ohne Zersetzung lösl. (Stoklasa, Z. anorg. Ch. **1.** 307).

Magnesiumkaliumorthophosphat $MgKPO_4$ entsteht beim Glühen von Magnesiumpyrophosphat mit K_2CO_3 (H. Rose, P. A. **77.** 295; J. **1849.** 232). Wird beim Auswaschen mit NH_3-haltigem H_2O theilweise unter Bildung von $MgHPO_4$ zersetzt (Rose l. c.).

$MgKPO_4 + 6H_2O$ wird beim Lösen von MgO in einer Lsg. von saurem Kaliumphosphat bis zur Neutralisation erhalten (Schröcker und Violet, A. **140.** 229; J. **1866.** 178). Scheidet sich aus Bier bei Zusatz von K_2CO_3 aus (Metz, Bayr. Bierbrauer **1872.** 4, 5; Ch. C. **1872.** 558). Aus mikroskopischen, flachen, rhombischen Säulen bestehende Masse, die bei 100° 5 Mol. H_2O verliert und durch H_2O zersetzt wird (Schröcker und Violet l. c.).

Magnesiumnatriumorthophosphat $MgNaPO_4$. Darstellung vergl. H. Rose (P. A. **77.** 296; J. **1849.** 232). MgO bildet beim Glühen mit Phosphorsalz eine weisse, wenig verglaste Schmelze (Morveau, Berzelius, Gmelin-Kraut **2.** 489).

$MgNaPO_4 + 9H_2O$ wird dem Kaliumdoppelsalz entsprechend dargestellt (Schröcker und Violet, A. **140.** 232; J. **1866.** 179). Mikroskopische Prismen, verlieren bei 110° 46,44% H_2O (Schröcker und Violet l. c.).

Magnesiumammoniumorthophosphat $Mg(NH_4)PO_4 + H_2O$ wird beim Erwärmen von $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$ auf 100° erhalten (Graham, A. **29.** 25), ebenso durch Behandeln von $MgSO_4$-Lsg. mit Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ (Millot und Maquenne, Bl. [2] **23.** 238; J. **1875.** 199). Kryst., die sich bei 100° nicht verändern und in H_2O sowie Ammoniumcitrat unlösl. sind (Millot und Maquenne).

$Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$; MG. 244,51; mit 16,32 MgO, 10,63 $(NH_4)_2O$, 28,98 P_2O_5 und 44,07 H_2O; kommt als Struvit (Naumann-Zirkel, Mineralogie 12. Aufl. 542), im Guano (de la Prevostaye, C. r. **53.** 442; J. **1861.** 183), in den Darmkonkretionen und im faulenden Harn vor (Ludwig, A. P. **143.** 136). Entsteht bei Einwirkung von Lsgn., die Orthophosphorsäure und NH_3 enthalten, auf Mg-Salze (Graham, A. **29.** 25; Riffault, A. ch. **19.** 90). Eine vollkommene Umsetzung erfolgt nur, wenn Phosphorsäure und NH_3 im Ueberschuss zugegen (Berzelius, P. A. **4.** 275; Behrens, R. **10.** 57).

Rhombische, ausgezeichneten Hemimorphismus zeigende Kryst. (Dana's Syst. 551; H. Vohl, A. **88.** 114; Nonier, C. r. **78.** 300; Millot, Bl. [2] **18.** 20; Millot und Maquenne, Bl. [2] **23.** 238; Tschermak, Min. Mitth. **1877.** 173). An der Luft verlieren sie NH_3, beim Trocknen im Vakuum NH_3 und H_2O (Wach, Schw. **59.** 290), bei 100° 5 Mol. H_2O (Graham l. c.) und liefern bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von NH_3 und H_2O Magnesiumpyrophosphat (Berzelius und Fourcroy, Syst. de connaiss. chim. **3.** 268; Popp, Z. [2] **6.** 305; J. **1870.** 316). Ueber das Verhalten beim Kochen mit H_2O, MgO, Alkalikarbonat und $(NH_4)Cl$ vergl. Griessmayer (Fr. **11.** 45; J. **1872.** 45), Märker (Fr. **10.** 277; J. **1871.** 895),

H. Rose (P. A. 95. 437), Kraut (A. P. [2] **111**. 101). In H_2O etwas lösl. (Fresenius, A. 55. 109; Völker, J. **1862**. 131); über Löslichkeit in NH_3-haltigem H_2O s. Ebermayer (J. pr. **60**. 41; J. **1853**. 339), Fresenius (Quant. Analyse. 6. Aufl. **1**. 158). Gegenwart von NaCl und $NaNO_3$ erhöht die Löslichkeit in H_2O (Liebig, A. **106**. 196; J. **1858**. 501). In CO_2- und SO_2-haltigem H_2O llösl. (Liebig, Gerland, J. pr. [2] **4**. 127; J. **1871**. 280), ebenso in Säuren, Essigsäure und kochendem Ammoniumcitrat (Millot, Bl. [2] **18**. 20; Ville, C. r. **75**. 344; Bl. [2] **18**. 317). Zeigt alkalische Reaktion und ist geschmacklos (Stolba, Ch. C. **1876**. 727). Der Struvit besitzt das SG. 1,66 bis 1,75 und die Härte 1,5 bis 2 (Naumann l. c.).

Magnesiummetaphosphate. $\mathbf{Mg(PO_3)_2}$ entsteht beim Erhitzen von Magnesiumkarbonat mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure auf 316° (Maddrell, A. **61**. 62; J. **1847/48**. 355). Weisses Pulver, nur in H_2SO_4, nicht in H_2O und verd. Säuren lösl. (Maddrell, Fleitmann, P. A. **78**. 352).

$\mathbf{Mg(PO_3)_2 + 4H_2O}$ wird beim Behandeln einer Lsg. von Ammoniummetaphosphat mit $MgCl_2$ und Alk. erhalten (Ladenburg, Handwb. **7**. 24).

Magnesiumnatriummetaphosphat $Mg_3Na_2P_8O_{24}$. Bei der Darstellung von Phosphorsäure aus Knochen nach dem Liebig'schen Verfahren erhält man schliesslich nach wiederholtem Erhitzen und Verdünnen einen Niederschlag der obigen Verbindung; durch Behandeln mit kaltem H_2O wird die begleitende, überschüssige Phosphorsäure entfernt (Gregory, A. **54**. 97; Maddrell, A. **61**. 53; J. **1847/48**. 355). Weisses, seidenglänzendes Pulver, das nach dem Trocknen bei 100° kein H_2O enthält, in H_2O unlösl., in Phosphorsäure, HCl und Königswasser wlösl., in H_2SO_4 lösl. ist. $(NH_4)_2CO_3$ bewirkt keine Zersetzung (Gregory, Maddrell l. c.).

Magnesiumdimetaphosphat $2Mg(PO_3)_2 + 9H_2O$. Man behandelt eine Lsg. von Ammoniumdimetaphosphat mit überschüssigem $MgCl_2$ und fügt Alk. hinzu (Fleitmann, P. A. **78**. 259; J. **1849**. 238). Kryst., die bei 100° etwa 2% H_2O verlieren, beim Glühen nicht schmelzen, aber alles H_2O zugleich mit Phosphorsäure verlieren (Fleitmann).

Magnesiumammoniumdimetaphosphat $Mg(PO_3)_2 . (NH_4)_2(PO_3)_2 + x\,aq$ scheidet sich aus einer Lsg. der beiden einfachen Salze ab (Fleitmann, P. A. **78**. 346). An der Luft verwitternde Kryst. (Fleitmann).

Magnesiummetaphosphatammoniak $2Mg(PO_3)_2 . NH_3 + 9H_2O$ (?) bildet sich beim Behandeln einer $MgSO_4$-Lsg. mit in NH_3 gelöster, frisch geglühter Metaphosphorsäure (Wach, Schw. **59**. 297). Federartige Flocken, die nach dem Waschen mit H_2O und Trocknen durchsichtig und spröde werden. Verlieren beim Erhitzen H_2O und NH_3, in kaltem H_2O llösl.; diese Lsg. wird durch Alk. wieder gefällt (Wach l. c.).

Magnesiumtrimetaphosphate. $\mathbf{Mg_3(P_3O_9)_2 + 12H_2O}$ scheidet sich aus einem Lösungsgemisch von 2 Thln. $MgCl_2$ und 1 Thl. Natriumtrimetaphosphat bei 20 bis 30° aus (Lindbom, Lund's Univers. Arsskr. X.

'4). Krystallrinden, die bei 100° etwa 1½ Mol., beim Glühen sämmtles Krystallwasser, ohne zu schmelzen, verlieren. In H_2O wlösl., lhrückstand auch in konz. HCl unlösl.

$Mg_3(P_3O_9)_2 + 15H_2O$. Darstellung siehe Lindbom l. c.

Magnesiumnatriumtrimetaphosphat $MgNa_4P_6O_{12} + 5H_2O$ entsteht m Verdunsten eines Lösungsgemisches von 1 Thl. $MgCl_2$ und ca. 4 Thln. :riummetaphosphat bei 20 bis 30° und Waschen der erhaltenen Krystallen mit wenig H_2O (Lund's Univers. Arsskr. X. 1874; Fleitmann Henneberg, Gmelin-Kraut 2. 490). Krystallrinden, die neben O_4 1,43% H_2O, bei höherer T. unter Aufschäumen alles H_2O ver-n und bei Rothglut zum Theil zu einer milchweissen, undurchtigen Masse zerfliessen. In H_2O langsam lösl., die Lsg. reagirt :ral (Lindbom).

Magnesiumhexametaphosphat $Mg_3P_6O_{18}$ (?) wird beim Behandeln r NH_4Cl-haltigen $MgSO_4$-Lsg. mit Hexametaphosphorsäure oder :h Fällen einer Magnesiumacetatlsg. mit Natriumhexametaphosphat ;P_6O_{18}) erhalten (Rose, P. A. 76. 3). Klebriger Niederschlag, in wlösl. (Rose, Graham l. c.).

Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7 + 3H_2O$; MG. 275,40; 100 Thle. alten 28,98 MgO, 51,46 P_2O_5, 19,56 H_2O. Wird beim Glühen $MgHPO_4$ oder Magnesiumammoniumphosphat $Mg(NH_4)PO_4 + 6H_2O$, a beim Behandeln von MgO mit einer Lsg. von $Na_2H_2P_2O_7$ erhalten hwarzenberg, A. 65. 146; J. 1847/48. 348). Man fällt eine SO_4-Lsg. mit pyrophosphorsaurem Natrium $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ (Rose, A. 76. 16; Wach, Schw. 59. 297).

Krystallinisches oder amorphes Pulver, letzteres wird unter der lungsflüssigkeit allmählich krystallinisch (Popp, Z. [2] 6. 305; 1870. 316), ebenso auch beim Auflösen in wässeriger SO_2 und hen (Schwarzenberg); verliert bei 100° alles H_2O und wird Rothglut amorph, schmilzt bei starker Glühhitze zu einem durchtigen Glase und wird von H bei Weissglut in Orthophosphat er Entwickelung von P und Phosphorwasserstoff übergeführt (Struve, pr. 79. 349; J. 1860. 73). Durch Schmelzen mit überschüssigem CO_3 wird Orthophosphat gebildet (Rose, P. A. 76. 20), Gleiches geeht bei längerem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 (Weber, P. A. 73. 137; 1847/48. 947). Bildet mit NH_3 keine Verbindung (Pavesi und tondi, B. 1874. 818). In HCl und HNO_3 llösl.; eine vollständige lung als Magnesiumammoniumorthophosphat durch NH_3 erfolgt aus er Lsg. nicht (Weber, Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl. 1. 159). halten zu HNO_3 siehe ferner Luck (Fr. 13. 255; J. 1847. 220). npbell (Phil. Mag. [4] 24. 380; J. 1862. 134).

Magnesiumnatriumpyrophosphat wird durch Einwirkung von Natriumophosphat auf $MgSO_4$-Lsg. erhalten (Persoz, A. 65. 169; J. 1847/48. :; Schwarzenberg, A. 65. 146; Beer, P. A. 75. 168).

Magnesiumtetraphosphat $Mg_3P_4O_{13}$ entsteht beim Fällen einer Lsg. a $MgSO_4$ mit Natriumtetraphosphat ($Na_6P_4O_{13}$) oder durch Zusammenschmelzen damit und Auslaugen mit H_2O (Fleitmann und

Henneberg, A. 65. 331; J. 1847/48. 361). Schweres, weiss unschmelzbares Krystallpulver; in Säuren lösl., nach starkem Erhitz darin nicht mehr lösl. (Fleitmann und Henneberg).

$Mg_3P_2O_8 + MgCl_2$. Man schmilzt Ammoniumphosphat mit übe schüssigem $MgCl_2$ zusammen (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 45 J. 1863. 41). Monokline Kryst., die bei sehr hoher T. etwas Mg verlieren, während das Phosphat in Pseudomorphosen zurückblei (Deville und Caron).

$Mg_3P_2O_8 + MgFl_2$ kommt in der Natur als Wagnerit vor u bildet sich beim Erhitzen von 132 Ammoniumphosphat mit 60 Mgl und überschüssigem $MgCl_2$ im Kohlentiegel zur Rothglut. Gros Kryst. SG. 3,12; monoklin (Deville und Caron, A. ch. [3] 67. 45 J. 1863. 141). Wagnerit enthält 4,5% FeO und CaO (Rammelsber Fuchs, Schw. 63. 269; v. Kobell, J. pr. [2] 7. 272; J. 1873. 118 Rammelsberg, P. A. 64. 251, 405).

Magnesium und Arsen.

Magnesiumarsenid, Arsenmagnesium, Magnesiumarsenü Mg_3As_2 wird beim Glühen eines Gemisches von Mg-Pulver und As i H-Strom erhalten (Parkinson, Soc. [2] 5. 127, 309). Braune, metal glänzende, schwer schmelzbare Masse, die an der Luft zerfällt (Pa kinson).

Magnesiumarsenit $MgHAsO_3$ (?) bildet sich beim Fällen ein NH_4Cl-haltigen Mg-Salzlsg. mit arsenigsaurem Alkali (Bloxam, Soc. 1 281; Biedermann, Ladenb. Handb. 7. 24). Weisses Pulver, das b 205° in Magnesiumpyroarsenit $Mg_2As_2O_5$ übergeht (Bloxam).

Magnesiumorthoarseniat $Mg_3(AsO_4)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ wird entsprechen dem Zn-Salz durch Fällen einer Mg-Lsg. mit Trinatriumarseniat Na_3AsO erhalten (Ladenburg, Handb. 7. 24; Salkowski, J. pr. 104. 162 J. 1868. 234; Demel, J. 1879. 1279). Weisser, unlösl. Niederschlag

Monomagnesiumarseniat. $MgHAsO_4 + 5H_2O$ bildet sich beim Löse von arsensaurer Ammoniakmagnesia in Essigsäure und Krystallisiren lassen (Schiefer, A. 112. 88). Farblose Kryst. (Schiefer, verg Graham-Otto II. Abth. 3. 745).

Magnesiumkaliumarseniat $2MgO.K_2O.As_2O_5$ bildet sich bei Ein wirkung von MgO auf Kaliumarseniat (Lefèvre, C. r. 110. 405 bi 408). Prismatische Kryst. (Lefèvre).

$4MgO.K_2O.As_2O_5$ (Lefèvre l. c.). Prismen (Lefèvre).

Magnesiumnatriumarseniat $2MgO.Na_2O.As_2O_5$ bildet sich bei Ein wirkung von Natriumarseniat auf Mg-Salzlsg. (Lefèvre, C. r. 110 405 bis 408). Kryst. in Blättern (Lefèvre).

$4MgO.2Na_2O.3As_2O_5$ (Lefèvre l. c.).

Magnesiumammoniumarseniat $Mg(NH_4)AsO_4 + 6H_2O$ wird aus eine Mg-Salzlsg. auf Zusatz einer ammoniakalischen Arsensäurelsg. erhalte

(Wach, Schw. 59. 297; H. Rose, P. A. 76. 20; Graham-Otto 5. Aufl. 3. 745; Behrens, R. 10. 57). Kleine Kryst., die sich in 600 Thln. H_2O lösen (vergl. Levol, Graham-Otto l. c.).

Magnesiumcalciumarseniat kommt als Pikropharmakolith vor (Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 525) und bildet kleine, kugelige und traubige, radialblätterige Aggregate. Chemische Zusammensetzung nach Stromeyer 46,97 As_2O_5, 24,65 CaO, 4,22 MgO und 23,98 H_2O.

$2MgHAsO_4 + 13H_2O$ wird durch Wechselzersetzung oder Einträufeln von Arsensäurelsg. in eine Lsg. von Magnesiumacetat erhalten (Graham, A. 29. 24). Weisser Niederschlag (Graham-Otto l. c.).

Magnesiummetaarseniat $Mg(AsO_3)_2$ (Ladenburg, Handb. 7. 24).

Magnesium und Antimon.

Magnesiummetaantimoniat $Mg(SbO_3)_2 + 12H_2O$ wird aus einer siedend ges. Lsg. von Natriumantimoniat auf Zusatz von $MgSO_4$ gefällt (Heffter, P. A. 86. 418; 98. 293; Graham-Otto l. c.). Harte, glänzende Kryst., die bei 100° 8 Mol., bei 200° 10 Mol. und selbst bei 300° nur 11 Mol. H_2O verlieren (Heffter l. c.; Graham-Otto).

Magnesium und Kohlenstoff.

Magnesiumkarbid, Kohlenstoffmagnesium (?) wird durch Glühen von Mg in Benzoldampf dargestellt (Parkinson l. c.). Schwarze, brüchige Masse (Gmelin-Kraut l. c.).

Magnesiumkarbonat $MgCO_3$; MG. 83,79; 100 Thle. enthalten 47,62 MgO, 52,38 CO_2. Vorkommen. Findet sich in der Natur als Magnesit (Bitterspath, Talkspath, Giobertit oder Magnesitspath) und in Verbindung mit Calciumkarbonat als Dolomit.

Darstellung. Beim Erhitzen von Na_2CO_3 mit $MgSO_4$ im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 175°, oder beim Erwärmen einer Lsg. von Magnesiumbikarbonat in einem mit porösen Stopfen, der CO_2 nur langsam entweichen lässt, versehenen Gefäss auf 155° (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129; A. 80. 215). Durch Zersetzen von $CaCO_3$ mit $MgCl_2$ (Marignac). Neben MgO wird es erhalten beim Eindampfen einer Magnesiumbikarbonatlsg. im CO_2-Strom (Rose, P. A. 42. 366).

Eigenschaften. Rhomboëdrische Kryst., als Magnesit hexagonal, rhomboëdrisch (Dana's System 5. Aufl. 685; Sénarmont, Rose). Das Salz verliert beim Kochen mit H_2O etwas CO_2, beim Erhitzen auf 200 bis 300° alle CO_2 (Rose, P. A. 83. 423). Nach Marchand und Scherer (J. pr. 50. 385; J. 1850. 299) lässt sich die CO_2 selbst bei heftigstem Glühen nicht ganz austreiben. In H_2O wlösl.; enthält dasselbe aber CO_2, so löst sich $MgCO_3$ um so mehr, je

stärker der auf dem Lösungsmittel lastende Druck ist. **Löslichke** von 1 Theil Magnesia alba in CO_2-haltigem H_2O von 5° **unter Druck vo**

1	Atm.	CO_2	in	761	Thln.	H_2O	5	Atm.	CO_2	in	110	Thln. H_2O
2	„	„	„	744	„	„	6	„	„	„	76	„ „
4	„	„	„	134	„	„						

(G. Merkel, W. J. **1867.** 697; J. **1869.** 1242).

1 l $MgSO_4$-Lsg. löst 5 g $MgCO_3$, in borsauren Alkalien ist ebenfalls lösl., es scheidet sich aus solchen Lsgn. beim Erwärme aus und geht in der Kälte wieder in Lsg. (Wittstein, A. I [3] **6.** 40). Besitzt alkalische Reaktion (Pfleischl, Z. Phys. v. W 5. 59). SG. des Magnesits 2,85 bis 3,1; Härte 4 bis 5. **Bildung**wärme in gefälltem Zustande 18,0 (Berthelot, Thomsen). **Ueb**Zusammensetzung des natürlichen Magnesits vergl. Rumpf (Verh. geol. Reichsanst. **1873.** 312; J. **1873.** 1193).

Verwendung. Magnesit dient zur Darstellung von CO_2 un Bittersalz, Magnesia alba, feuerfesten Ziegeln etc. (C. Späte r, D.R.I Nr. 48891. Kl. 75).

$MgCO_3 + H_2O$ entsteht beim Erwärmen einer Lsg. von $MgCO_3$ i CO_2-haltigem H_2O oder in $MgSO_4$-Lsg., wenn die T. nicht bis zu Entwickelung von CO_2 gesteigert wird (Nörgaard, R. Danske Vi Selsk. Skr. [5] **2.** 54. [1850]). Feinkörniger Niederschlag, der bei Waschen mit H_2O sich nicht verändert (Nörgaard).

$MgCO_3 + 2H_2O$ bildet wesentlich den Niederschlag, der beim Fälle einer $MgSO_4$-Lsg. mit Na_2CO_3 bei 18 bis 20° entsteht (Nörgaard Weisser, amorpher Niederschlag, der lufttrocken die obige Zusammensetzung aufweist und beim Waschen mit H_2O sich verändert (Nörgaard).

$MgCO_3 + 3H_2O$ wird beim Verdunsten einer Lsg. von $MgCO_3$ i CO_2-haltigem H_2O an der Luft (Berzelius, Schw. **31.** 258) oder bei Erwärmen derselben auf 50° erhalten (Fritsche, P. A. **37.** 304 Scheidet sich aus einem Lösungsgemisch von $MgSO_4$ und $NaHCO_3$ bezw Natriumsesquikarbonat aus (Fourcroy, A. ch. **2.** 278; Boussingaul A. ch. **29.** 285) und aus einer unter Druck ges. Lsg. von $MgCO_3$ i CO_2-haltigem H_2O (Nörgaard l. c.). Man fällt eine Lsg. von MgSO mit ungenügender Menge Na_2CO_3 bei einer T. von 0 bis 10° und läs einige Tage bei der gleichen T. stehen (Fritsche l. c.; Soubeira J. Pharm. **13.** 596; Favre, A. ch. [3] **10.** 483). Beim Erwärme von $MgCO_3 + 5H_2O$ unter H_2O auf 20 bis 25° (Nörgaard l. c.). Glänzende, rhombische Nadeln (Marignac, Recherch. 56; Rammelsberg, Spl. 79), luftbeständig (Fritsche), verwittern aber in trocken Luft (Berzelius); verlieren in feuchter Luft beim Erwärmen a 25° CO_2, bei 100° 15,27% $H_2O + CO_2$ und enthalten bei 300° no H_2O und CO_2 (Rose, P. A. **83.** 443), beim Glühen wird MgO gebildet. Kocht man die Kryst. mit H_2O, so entweicht CO_2, Gleich geschieht beim Erwärmen in Wasserdampf auf 100° (Rose, Jacquelin, A. ch. [3] **32.** 195; vergl. auch Fritsche, P. A. **37.** 304 In H_2O wlösl., 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 0,15 Thle., bei 6,5° 0,15 bei 8° 0,155; bei 16° 0,179 Thle. (Nörgaard). Bei längerem Behandeln mit kaltem H_2O erfolgt Zersetzung in ein in Lsg. gehend

saures Salz und ein unlösl. basisches (Berzelius, Bineau, A. ch. [3] 51. 301; J. 1857. 85).

$MgCO_3 + 4H_2O$ wird bei langsamem Verdunsten einer Lsg. von $MgCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O neben $MgCO_3 + 3H_2O$ erhalten (Marignac, Recherch. 54; J. 1855. 344; Damour, C. r. 44. 561; J. 1857. 85; vergl. Nörgaard l. c.). Glänzende, prismatische, monokline Kryst., die an der Luft verwittern (Marignac).

$MgCO_3 + 5H_2O$ scheidet sich aus einer Lsg. von $MgCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O neben $MgCO_3 + 3H_2O$ aus, und zwar in um so grösseren Mengen, je niedriger die T. beim Krystallisiren gehalten wird (Fritsche, P. A. 37. 305; Nörgaard l. c.). Durch Fällen von $MgSO_4$-Lsg. mit ungenügenden Mengen Na_2CO_3 bei niedriger T. (Nörgaard l. c., Jörgensen). Aus einer Lsg. von $MgCO_3$ in $MgSO_4$ unter 10° (Nörgaard). Durchsichtige, tafelförmige, monokline Kryst. (Fritsche, Brooke, A. Phil. 22. 375; Rammelsberg, Handb. 155); Säulen (Nörgaard). Die Krystallform richtet sich nach der Darstellungsweise. An der Luft verlieren die Kryst. 2 Mol. H_2O und werden undurchsichtig. In der Mutterlauge und in H_2O, vorausgesetzt, dass das Salz mit $3H_2O$ nicht zugegen, halten sie sich bis +16° unverändert, bei 20 bis 25° gehen sie in $MgCO_3 + 3H_2O$ über, bei 50° werden sie undurchsichtig und beginnen bei 75° CO_2 zu entwickeln; kocht man bis zur Beendigung der CO_2-Entwickelung, so erhält man in Pseudomorphosen ein Salz von der Zusammensetzung $4MgCO_3.MgO + 5H_2O$. Nach Nörgaard beginnt die CO_2-Entbindung, wenn die Kryst. die Gefässwandung nicht berühren, erst bei 100°. In Säuren llösl., 600 Thle. H_2O von 0 bis 7° lösen 1 Thl. Salz, die Lsg. zeigt alkalische Reaktion, setzt langsam $MgCO_3 + 2H_2O$ ab und wird beim Kochen zersetzt. CO_2-haltiges H_2O löst bei 0 bis 4° unter 3 bis 4 Atm. etwa 9% feuchtes Salz, $MgSO_4$-Lsg. nimmt bei 3 bis 4° etwa 4% auf; in Natriumkarbonat- oder -bikarbonatlsg. llösl. (Nörgaard, R. Danske Vid. Selsk. Skr. [5] 2. 54).

Magnesiumkaliumkarbonat $MgKH(CO_3)_2 + 4H_2O$ oder $2MgCO_3.K_2CO_3 + 9H_2O$ wird beim Erwärmen einer $MgCl_2$- oder Magnesiumnitratlsg. mit überschüssigem Kaliumbikarbonat und Abkühlen der Lsg. erhalten (Berzelius, A. ch. 14. 370). Triklinoëdrische Kryst. (Berzelius; Marignac, A. Min. [5] 12. 59; J. 1857. 150). Verlieren bei 100° H_2O und werden undurchsichtig, bei stärkerem Erhitzen entweicht CO_2 und nach dem Glühen besteht der Rückstand aus MgO und K_2CO_3. H_2O zerlegt es in Kalium- und Magnesiumbikarbonat und $4MgO.3CO_2 + 4H_2O$ (Berzelius). Nach Fritsche ist der nach dem Behandeln mit H_2O verbleibende Rückstand $MgCO_3 + 3H_2O$ oder bei niederer T. $MgCO_3 + 5H_2O$.

$MgCO_3.K_2CO_3 + 4H_2O$ wird wie das eben beschriebene Salz dargestellt, nur unter Anwendung von Kaliumsesquikarbonat, oder wenn man die obige Mischung längere Zeit auf 60 bis 70° erw. (Deville, A. ch. [3] 33. 75; J. 1851. 309). Rhombische Prismen, die durch H_2O schnell zersetzt werden (Deville). Ueber ein beim Fällen einer nicht bis zum Sieden erh. $MgSO_4$-Lsg. mit überschüssigem K_2CO_3 entstehendes Doppelsalz vergl. Bonsdorf (A. ch. 20. 12; P. A. 18. 126); H. Rose (P. A. 84. 461).

Magnesiumnatriumkarbonat. Ueber die Einwirkung von Natrium karbonat auf Mg-Salze vergl. Morveau, Mosander (P. A. **5.** 505) Nörgaard, Berzelius, Deville s. u.; Gmelin-Kraut 6. **Aufl.** 2 488; Graham-Otto 5. Aufl. **2**; 3. 751).

$MgCO_3.Na_2CO_3$ wird beim Erwärmen von Magnesia alba mit eine Lsg. von $NaHCO_3$ auf 60 bis 70° erhalten (Deville, A. ch. [3] 33 75; A. 80. 247; J. **1851.** 309). Mikroskopische Kryst., die bein Erhitzen, ohne zu schmelzen, CO_2 und Spuren von H_2O verliere (Deville).

$MgCO_3.Na_2CO_3 + 15H_2O$ scheidet sich bei niederer T. aus eine mit Na_2CO_3 bis fast zur bleibenden Trübung versetzten $MgSO_4$-Lsg aus. Durch Krystallisirenlassen eines Lösungsgemisches von 1 Thl $MgSO_4$ und 25 bis 30 Thln. einer 10%igen Lsg. von Na_2CO_3 (Nörgaard, K. Danske Vid. Selsk. Skr. 1850. [5] **2.** 54). Rhombisch Prismen, die durch H_2O zersetzt werden (Nörgaard).

Magnesiumammoniumkarbonat $MgCO_3.(NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$ scheide sich aus einem Lösungsgemisch von $MgSO_4$ oder $MgCl_2$ und überschüssigem Ammoniumkarbonat aus (v. Buchholz, Gren's Grundriss d. Ch. **1.** 274 Guibourt, J. Ch. méd. **1.** 418); beim Lösen von MgO in Ammoniumkarbonatlsg. (Wittstein, Rep. **57.** 67). Durch Behandeln einer ges. Lsg von $MgCO_3$ mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat (Favre, A. ch [3] **10.** 474; Berz. J. B. **25.** 267). Beim Zusatz von NH_3 zu eine Ammoniumkarbonat enthaltenden Mg-Lsg. (Schaffgotsch, P. A **104.** 482; J. **1858.** 606; Divers, Soc. **15.** 196; J. **1862.** 133) Durchscheinende, rhombische Kryst. (Döbereiner, Schw. **13.** 320 Deville, A. ch. [3] **35.** 463; Rammelsberg, Handb. 249). Verlieren an der Luft NH_3, hinterlassen beim Glühen MgO; durch H_2O in dem es sich zuerst löst, wird das Salz unter Abscheidung vo $MgCO_3$ zerlegt (Favre, Divers).

$2MgCO_3.(NH_4)_2CO_3.CO_2 + 9H_2O$. Man versetzt eine $MgSO_4$-Lsg mit überschüssigem Ammoniumbikarbonat (Deville, A. ch. [3] **35.** 454 J. **1852.** 327). Körniges, krystallisches Pulver (Deville). Nach Favre (A. ch. [3] **10.** 474) hat das Salz die Zusammensetzung $MgCO_3$ $(NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$.

$2MgCO_3.(NH_4)_2CO_3.CO_2 + 12H_2O$. Darstellung wie bei dem Salz mit $9H_2O$, aber unter Anwendung sehr niederer T. (Deville l. c.) Weisse, glimmerartige Kryst. (Deville), die nach Favre (l. c.) die Zusammensetzung $MgCO_3.(NH_4)_2CO_3 + 5H_2O$ besitzen.

Magnesiumhydroxydcalciumkarbonat $Mg(OH)_2.2CaCO_3$ (?) findet sich als Predazzit und Pencatit (nach Damour kein selbstständiges Mineral, sondern nur ein Gemenge) (Hauenschild's Untersuchungen Naumann-Zirkel, Min. 12. Aufl. 453). Weisse körnige Massen SG. 2,634; Härte 3,5 (Roth, J. pr. **52.** 346; Dana's Syst. 5. Aufl. 708)

Magnesiumcalciumkarbonat $MgCO_3.CaCO_3$; MG. 183,55; mit 45,6 $MgCO_3$ und 54,35 $CaCO_3$; kommt als Dolomit oder Bitterspath vor. Entsteht beim Erhitzen von pulverisirtem Kalkspath mit $MgSO_4$ im geschlossenen Glasrohr auf 200° (Morlot, P. A. **74.** 591; J. **1847/48.** 1291 Marignac, N. A. ph. nat. **10.** 177; J. **1849.** 811); beim Rothglühen vo $MgCl_2$ und $CaCO_3$ in einem verschlossenen Eisengefäss (Durocher, C. **33.** 64; J. **1851.** 869). Ueber die Entstehung beim Erhitzen von Lsgn

die Ca und Mg als Bikarbonate, oder solche, die $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ neben $CaCO_3$ enthalten, s. Hoppe-Seyler (Z. geolog. G. **27**. 495), Moitessier (J. **1866**. 178). Hexagonal-rhomboëdrische Kryst. Durch Glühen wird die an Mg gebundene CO_2 zuerst ausgetrieben (Findeisen, Polyt. Notizbl. **1860**. 81; W. J. **1860**. 225). Bringt man vorher auf 400° erh. Dolomit mit H_2O in Berührung, so erhärtet er wie Cement (Deville, C. r. **61**. 975; J. **1865**. 174, 798; Hauenschild, Wien. Anz. **1870**. 38). In CO_2-haltigem H_2O lösl.; 1 l H_2O von 18° und bei 750 mm mit CO_2 ges., löst 0,31 g Dolomit (Hoppe-Seyler l. c.; Cossa, B. **1869**. 697; J. **1869**. 1242; Gorup-Besánez, A. Spl. **8**. 230; J. **1871**. 1214; Bischof, Chem. Geolog. 2. Aufl. **3**. 78). In der Kälte in verd. Mineralsäuren und Essigsäure unlösl. (Dolomieu, J. Phys. 1791. **39**. 1; Forchhammer, J. **1849**. 814). Verhalten gegen $CaSO_4$ Reinsch (N. J. Ph. **33**. 204; Ch. C. **1870**. 391), Findeisen (l. c.), gegen $CaCl_2$ und NaCl Karsten (Salinenkunde **1847**. 2, 280). Zusammensetzung des Dolomits Dana's System (5. Aufl. 683). SG. 2,8 bis 2,9. Härte 3,5 bis 4 (Gmelin-Kraut 6. Aufl. **2**. 494).

Dient zur Darstellung von Bleioxychlorid, von $MgCO_3$, zur Darstellung von CO_2, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ etc. (Findeisen l. c.; v. Hofmann, Reports by the Juries. London **1863**. 34; Pattinson, D. **209**. 467; Merkel, W. J. **1867**. 213).

$3(MgCO_3.CaCO_3) + 2H_2O$ kommt als Hydrodolomit oder Hydromagnocalcit vor und bildet kugelige Konkretionen und Stalaktiten vom SG. 2,495 (v. Kobell, J. pr. **36**. 304; Dana's Syst. 5. Aufl. 708). Nach den Untersuchungen von Rammelsberg und v. Kobell ist Hydrodolomit ein inniges Gemenge von Hydromagnesit und dolomitischem Kalk ungefähr im Verhältniss von 1 : 2 anzusehen.

$MgCO_3.CaCO_3 + 5H_2O$. Eine gleiche Mol. $MgCl_2$ und $CaCl_2$ enthaltende wässerige Lsg. versetzt man mit einem geringen Ueberschuss von Na_2CO_3 und lässt den entstandenen Niederschlag mehrere Wochen unter der Flüss. stehen (Hunt, Sill. Am. [2] **42**. 49; J. **1866**. 177). Durchsichtige, glänzende Prismen, die sich an der Luft trüben und beim Erhitzen dekrepitiren. Beim Erhitzen auf 80° wird der obige Niederschlag zu einer harten, durchsichtigen Masse, in Essigsäure schwer lösl.; längere Zeit auf 130° erh., liefert er ein dolomitartiges Doppelsalz (Hunt).

$7MgCO_3.10CaCO_3 + 21H_2O$ (?) entsteht beim Behandeln einer aus gleichen Mol. bestehenden wässerigen Lsg. von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ mit ungenügenden Mengen Na_2CO_3 (Hunt l. c.). Prismatische Kryst. (Hunt).

Magnesiumbikarbonat $Mg(HCO_3)_2$ (?) bildet sich beim Lösen von Magnesia alba oder Magnesit in CO_2-haltigem H_2O (Berthollet, N. Gehl. **3**. 263; Cossa, B. **1869**. 697; J. **1869**. 1242). Nur in Lsg. bekannt, dieselbe reagirt alkalisch (Pfaff, Schw. **35**. 418; Berthollet l. c.). Beim Erhitzen auf 75° trübt sich die Lsg., wird in der Kälte aber wieder klar, bei 50° scheidet sich $MgCO_3 + 3H_2O$ ab, ebenso beim Abdampfen im Vakuum, wobei die Hälfte der CO_2 entweicht (Soubeiran, J. Pharm. **13**. 598). Eine unter Druck ges. Lsg. scheidet auf Zusatz von NaCl Magnesiumchlorid und Natriumbikarbonat aus (Weldon, (Mechanics. Mag. **1866**. 150; W. J. **1866**. 127).

Basische Magnesiumkarbonate. 3**MgO**$.2CO_2+3H_2O$. Man $MgSO_4$-Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von Na_2CO_3, kocht erhaltenen flockigen Niederschlag, bis er feinkörnig geworden, wä mit H_2O aus und kocht noch zweimal mit stets zu erneuerndem (Fritsche, P. A. **37**. 310). Weisser, feinkörniger Niedersc (Fritsche).

4**MgO**$.3CO_2+4H_2O$ oder $4MgCO_3Mg(OH)_2+4H_2O$ bildet Wesentlichen die als Magnesia alba, Magnesia carbon Magnesia hydrocarbonica, Magnesia salis amari beka Verbindung.

Vorkommen. Findet sich als Hydromagnesit am Vesuv, Kumi auf Negroponte, zu Hoboken in New Jersey etc.

Geschichtliches. Die Magnesia alba wurde im Beginne 18. Jahrh. als Geheimmittel bekannt, die Bereitungsweise wurde Valentini 1707 und von Slevogt 1709 veröffentlicht, ihre Best theile erkannte jedoch erst Black 1756.

Darstellung. Durch Fällen einer konz. Lsg. von MgCO CO_2-haltigem H_2O oder durch Kochen des Salzes $MgCO_3+5$ mit reinem oder NH_3-haltigem H_2O. Der auf die eine oder an Art erhaltene Niederschlag ist, ohne ihn vorher zu trocknen, zweimal mit neuen Mengen H_2O auszukochen (Fritsche l. c.). In Technik benutzt man die Mineralwässer, Salzsoolen oder Mutterlauge Meerwassers. Enthalten dieselben keine Kalksalze, so können die La direkt verarbeitet werden, besser aber scheidet man das $MgCl_2$ d Krystallisation erst ab, damit der grösste Theil der humusartigen bindungen, die bei der eventuellen Verarbeitung auf Magnesia sehr störend wirken, beseitigt wird. $MgCl_2$ wird in H_2O gelöst dass eine Lsg. von ca. 28° Bé. entsteht, von Fe befreit und sch lich mit einer Sodalsg. von 24° Bé. vermischt. Das Hinzufügen Na_2CO_3-Lsg. muss unter heftigem Umrühren geschehen, da a durch Klumpenbildung ein ungleichmässiges Produkt erzielt Nach Verlauf von 24 Stunden hat sich der Niederschlag genü gesetzt, er wird nun wiederholt gewaschen, zusammengepresst kupfernen Pfannen gerade bis zur beginnenden CO_2-Entwickelung kocht und endlich an der Luft oder in Trockenkammern bei 15° l sam getrocknet (Muspratt, Handb. d. techn. Ch. **4**. 1071 bis 1 In Bilin wird das Saidschützerwasser mit Hülfe der alkalischen W von Bilin auf Magnesia alba verarbeitet (Oswald, A. P. [2] **70**. Ph. Centralbl. **1852**. 622). Nach Durand (A. ch. **54**. 312; A. **10**. mischt man in einer durch Dampf heizbaren Kufe die Lsg. 100 Thln. $MgSO_4$ in 100 Thln. H_2O und 125 Thln. Soda rasch du einander, erw. auf 80° zur Beseitigung der CO_2, wäscht den Ni schlag dreimal mit mässig warmem H_2O und trocknet ihn in l kästen ohne Boden mit Hülfe von Gypsplatten, später in geeign Trockenräumen. Findeisen behandelt geglühten Dolomit mit haltigem H_2O und fällt aus dieser Lsg. durch Kochen oder Al karbonat die Magnesia alba (W. J. **1860**. 255; Polyt. Notizbl. 1 81; W. J. **1860**. 255). Pattinson verwendet ebenfalls Dolomi Rohmaterial, nur wird die Auflösung in CO_2-haltigem H_2O Druck und das Ausfällen durch einen Dampfstrom vorgenor

(W. J. 1863. 335; D. 209. 467; vergl. Polyt. Centralbl. 1860. 858; Hofmann's Report. by the Juries. London 1863. 34; Lemoine, Bl. Soc. d'Encour. 20. 363; Ch. C. 1873. 588). Eine Modifikation dieses Verfahrens wurde von Merkel ausgearbeitet (W. J. 1867. 213). Für pharmazeutische Zwecke mischt man die auf 60 bis 80° erw. Lsg. von kryst. $MgSO_4$ und Soda unter starkem Umrühren mit einander, dabei muss $MgSO_4$ im Ueberschuss vorhanden sein. Der unter Entwickelung von CO_2 sich bildende Niederschlag wird abgepresst, mit H_2O von 50 bis 60° angerührt, ausgewaschen und getrocknet (Schmidt, Pharm. Ch. 1. 667 bis 668).

Eigenschaften. Weisses, amorphes, geschmackloses Pulver, das im Handel in leicht zerreiblichen Stücken von Ziegelform vorkommt. Entwickelt beim Kochen mit H_2O CO_2, verliert beim Erhitzen CO_2 und H_2O (H. Rose, P. A. 83. 443) und zerfällt bei 300° vollständig in MgO und CO_2. In verd. Säuren llösl., in H_2O wlösl., 1 Thl. Magnesia alba löst sich in 2500 Thln. H_2O von 18° und 9000 Thln. von 15° (Fyfe); in 5071 Thln. H_2O von 15° (Kremers, P. A. 85. 247); in 10000 Thln. kaltem oder kochendem H_2O (Bineau, A. ch. [3] 51. 299; J. 1857. 85). Vergl. Magnesiumkarbonat S. 444). NH_4-Salze erhöhen die Löslichkeit in H_2O (Wittstein l. c.; A. Vogel, J. pr. 7. 455). Die wässerige Lsg. von Magnesia alba reagirt schwach alkalisch (Pfleischl l. c.). In der Kälte in den Lsgn. von K_2CO_3, Na_2CO_3, K_2SO_4, KCl und KNO_3 lösl., beim Erhitzen dieser Lsgn. fällt ein Theil der Magnesia alba wieder aus (Longchamp l. c.); in $BaCl_2$-, $CaCl_2$- und $ZnSO_4$-Lsg. ebenfalls lösl. (Karsten, Phil. Ch. 1843. 190). Die im Handel vorkommenden Sorten von Magnesia alba, bezeichnet mit Magnesia anglica, crystallisata und germanica, entsprechen nach Kraut der Formel: $5MgO.4CO_2 + 7H_2O$ (Gmelin-Kraut II. 2. 435; vergl. ferner über die Zusammensetzung G. Rose, P. A. 42. 366; H. Rose, P. A. 83. 435; Berzelius; Joulin, A. ch. [4] 30. 271; Gmelin-Kraut l. c.; Nörgaard l. c.). Hydromagnesit zeigt monokline Kryst.; SG. 2,14 bis 2,18; Härte 3,5; häufiger kryptokrystallische Knollen. Härte 1,5 bis 2 (Dana's System 5. Aufl. 707).

Verwendung. In der Medizin als gelindes Abführmittel, ferner als Farbenverdünnungsmittel, zu Putz- und Zahnpulver (Muspratt, Techn. Ch. 4. 1076). Zur Darstellung von Magnesia usta und CO_2 (Schwarz, D. 186. 25), Magnesitziegeln (Schwarz, D. 186. 27; v. Haller, Deutsche Ind.-Ztg. 1867. 216), Mg-Salzen etc.

$4MgO.3CO_2 + 6$ oder $7H_2O$ bildet sich durch Fällen einer kochenden Lsg. von $MgSO_4$ mit K_2CO_3, Weiterkochen, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, und Trocknen des Niederschlages an der Luft (H. Rose l. c.). Weisser, dichter Niederschlag (H. Rose).

$4MgO.3CO_2 + 8H_2O$. Man fällt eine $MgSO_4$-Lsg. in der Kälte mit K_2CO_3 (Berzelius, Berz. J. 17. 158).

$5MgO.4CO_2 + 5H_2O$ wird durch Kochen von $MgCO_3 + 5H_2O$ mit H_2O oder Kochen einer Lsg. von $MgCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O und Trocknen des erhaltenen Niederschlages erhalten (Fritsche, P. A. 37. 310); ferner beim Vermischen von kalten konz. Lsgn. von $MgSO_4$ und Na_2CO_3 und Erhitzen des Niederschlages auf 100° (H. Rose,

P. A. 83. 423; 84. 461; J. 1851. 303). Weisses, körniges Pulver: ein häufiger Bestandtheil der Magnesia alba (Fritsche l. c.; Gmelin-Kraut II. 2. 434).

5MgO.4CO₂ → see below

5MgO.4CO$_2$ + 6H$_2$O. Man vermischt eine Lsg. von gleichen Mol. $MgSO_4$ und K_2CO_3 und trocknet bei 100° (H. Rose. P. A. 83. 423; 84. 461; J. 1851. 303).

5MgO.4CO$_2$ + 7H$_2$O. Man fällt eine kochende $MgSO_4$-Lsg. mit Na_2CO_3, kocht anhaltend und trocknet an der Luft (H. Rose l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 8H$_2$O wird durch Vermischen kochender Lsg. von $MgSO_4$ und Na_2CO_3, Auswaschen mit warmem H_2O und Trocknen an der Luft erhalten (H. Rose l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 9H$_2$O wird wie das eben beschriebene Salz, nur unter Anwendung von kalten konz. Lsgn. und Trocknen bei 60° dargestellt (H. Rose l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 10H$_2$O bildet sich beim Vermischen von kalten konz. Lsgn. von $MgSO_4$ und K_2CO_3 und Trocknen des Niederschlages bei 60° (H. Rose l. c.). Man vermischt Lsg. von $MgSO_4$ und Na_2CO_3, die in 100 Thln. H_2O 7,7 Thle. wasserfreies Salz enthalten (Jacquelain. A. ch. [3] 32. 196; J. 1850. 300). Kurze Nadelgruppen (Jacquelain l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 11H$_2$O wird wie die eben beschriebene Verbindung erhalten, den Niederschlag trocknet man jedoch an der Luft (H. Rose l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 12H$_2$O. Darstellung wie $5MgO.4CO_2 + 9H_2O$ und Trocknen des Niederschlages an der Luft (H. Rose l. c.).

5MgO.4CO$_2$ + 16H$_2$O fällt aus einer Lsg. von Magnesiumbikarbonat bei langem Stehen aus (Kittel, Pharm. Viertelj. 6. 421; J. 1857. 150). Wasserhelle, glänzende Sterne (Kittel).

6MgO.4CO$_2$ + 6H$_2$O entsteht durch Einwirkung konz., kalter, gleiche Mol. von $MgSO_4$ und K_2CO_3 enthaltenden Lsgn. auf einander (Rose l. c.).

6MgO.5CO$_2$ + 14H$_2$O. Darstellung wie $5MgO.4CO_2 + 10H_2O$ (Jacquelain l. c.).

Magnesiumcyanid, Cyanmagnesium $Mg(CN)_2$ wird durch Glühen von Kaliummagnesiumeisencyanür und Auslaugen des Rückstandes mit H_2O erhalten (Schulz, J. 1856. 436). Weniger leicht zersetzlich, als $Ca(CN)_2$ (Schulz, J. 1856; Beilstein, Hdb. d. org. Ch. 1. 1112).

Magnesiumferrocyanür $2Mg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$ (?). Darstellung siehe Bette (A. 22. 152; 23. 115); Verbindung mit NH_3 Bunsen (A. 16. 163), Beilstein (Hdb. d. org. Ch. 1. 1118). Nach Wyrubow kryst. die Verbindung mit $7H_2O$ (A. ch. [5] 8. 444; J. 1876. 313).

Magnesiumkaliumferrocyanid $5Mg_2Fe(CN)_6.4K_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Darstellung siehe Wyrubow (A. ch. [5] 8. 444; J. 1876. 313).

Magnesiumkaliumferricyanid $Mg(CN)_2K(CN).Fe(CN)_3$. Darstellung siehe Reindel (A. 1868. 302).

Magnesiumrhodanid, Rhodanmagnesium, Magnesiumsulfocyanid $Mg(CNS)_2 + 4H_2O$ entsteht beim Lösen von Magnesia in HCNS und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4. In H_2O und Weingeist llösl. Kryst. (Meitzendorff, P. A. 56. 71).

Magnesium und Silicium.

Magnesiumsilicid, Siliciummagnesium Mg_2Si. Darstellung. Durch Erhitzen eines pulverisirten Gemisches von 40 Thln. gescholzenem $MgCl_2$, 35 Thln. Kieselfluornatrium, 10 Thln. NaCl und 20 Thln. Na im hessischen Tiegel (Wöhler, A. 107. 113). Man bringt in einen hessischen Tiegel eine Schicht geschmolzenes und gepulvertes NaCl, darauf die Hälfte eines Gemisches von 2,5 Thln. NaCl, 7 Thln. Kieselfluornatrium und 2,5 Thln. Mg, darauf die andere Hälfte des obigen Gemisches und erh. im Windofen (Geuther, J. pr. 95. 424). Durch Erhitzen von 1 g Quarzsand mit 1,5 g Mg-Pulver ($SiO_2 + 4Mg = Mg_2Si + 2MgO$) (Gattermann, B. 1889. 186; vergl. auch Martius, A. 107. 112). Metallglänzende Blättchen (Wöhler). Glänzende Kryst., die die Zusammensetzung Mg_5Si_3 ($2Mg_2Si + MgSi$) besitzen (Geuther); entwickeln mit konz. HCl an der Luft entzündlichen Siliciumwasserstoff ($Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$).

Magnesiumsilikate. Olivin, Peridot Mg_2SiO_4, neutrales Magnesiumorthosilikat, bildet rhombische Kryst. oder derbe Massen. Härte 6 (Naumann-Zirkel, Mineralogie 583). Die schönfarbigen und klaren Varietäten, Chrysolithe genannt, finden als Edelsteine Verwendung. Olivin erhält man nach Ebelmen durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Magnesia und Borsäure, auch durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Magnesia und Pottasche. Nach Hautefeuille schmilzt man Kieselsäure mit Magnesia und $MgCl_2$.

Enstatit $MgSiO_3$ findet sich im Serpentin. Bildet sich beim Zusammenschmelzen von SiO_2 und MgO. Blätterige Massen. Enstatit erhielt Ebelmen nach derselben Methode wie Olivin und Hautefeuille durch starkes Erhitzen von SiO_2 mit $MgCl_2$. Nach Meunier bilden sich durch Einwirkung von $SiCl_4$ und Wasserdampf auf Mg bei beginnender Rothglut mikroskopische Prismen von Enstatit. Diese Enstatite scheinen in die monokline Reihe der Pyroxene zu gehören.

Talk $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ (Rammelsberg). Im reinen Zustande schneeweisses, perlmutterglänzendes, weiches Mineral, das in monoklinen oder rhombischen Kryst. vorkommt, dient zum Schmieren von Maschinen, zur Darstellung von Schminke, zum Zeichnen auf Glas, Seide und Tuch, zum Poliren von Glas und Metall, als Einstreupulver in Stiefel und Handschuhe, zum Entfernen von Fettflecken etc. (Muspratt, Techn. Chem. 4. 1090).

Speckstein, Steatit (στεάρ = Talg). Dichte, krystallin. Varietät des Talks, dient zu Skulpturarbeiten, zur Herstellung von Pfeifenköpfen und Gasbrennern, für Wasserleitungsröhren etc. (Muspratt, Techn. Chem. 4. 1090).

Serpentin $Mg_3Si_2O_7 + 2H_2O$ (Rammelsberg). Schwarzgrünes bis rothbraunes, gesprenkeltes Mineral, das frisch gebrochen sehr weich ist, durch Liegen an der Luft aber grosse Härte erlangt, dient zur Herstellung von Kunstgegenständen, Reibschalen, Tellern, Leuchtern,

Vasen etc., zur Darstellung von Bittersalz, zu Schachtofengestellen, Herd- und Brandmauern etc. (Muspratt l. c.).

Meerschaum $Mg_2Si_3O_8 + 2H_2O$. Weiches, amorphes Mineral von weisser bis grauweisser Farbe; kommt in Knollen im Serpentin und Kalk vor, dient zu Schnitzereien und Drechslerarbeiten, besonders zur Herstellung von Pfeifenköpfen und Cigarrenspitzen (Ph. C. **1866**, Nr. 48, 49; Hager, Industrieblätter **1867**. Nr. 31).

$3(\mathbf{MgSiO_3}) + 5\mathbf{H_2O}$ wird durch Fällen einer Mg-Lsg. mit kryst. kieselsaurem Natrium erhalten (Muspratt, Techn. Chem. **4**. 1091). Weisser, gallertartiger Niederschlag.

Magnesiumsilikate von geringer Bedeutung sind: **Antigorit** $(Mg)_4.(SiO_3)_2 + H_2O$; **Pikrophyllit** $(MgO)_3.(SiO_3)_2 + 2H_2O$; **Pikrosmin** $(MgO)_3.(SiO_3)_2 + 3H_2O$.

Magnesiumcalciumsilikate sind im Mineralreich sehr zahlreich vertreten: Asbest oder Amianth, Hornblende oder Amphibol $(MgO)_3(SiO_3)_2.(CaO.SiO_3)_3$, Augit, Pyroxen, Diopsid, Diallag etc. (Naumann, Min. 12. Aufl. 667).

Magnesium und Zirkonium.

Magnesiumzirkoniumoxyd, Zirkonerdemagnesia wird durch längeres Erhitzen eines Gemenges von SiO_2, Zirkonerde und überschüssigem $MgCl_2$ in einem Pt-Tiegel, dessen Boden mit NH_4Cl bedeckt ist, bis zur Weissglut erhalten (Hiortdahl, C. r. **61**. 215). Nach obiger Darstellung erhält man ein Gemenge von octaëdrischem Periklas und prismatischen Kryst. von rhombischem Habitus, die durch Behandeln mit verd. HCl sich von der Schmelze nicht trennen lassen (Hiortdahl).

Magnesiumzirkoniumfluorid, Fluorzirkoniummagnesium $MgFl_2.ZrFl_4 + 5H_2O$. Man behandelt MgO mit einer sauren Lsg. von Fluorzirkonium und entzieht dem entstandenen Niederschlage das Doppelsalz durch H_2O (Marignac, A. ch. [3] **60**. 257; J. **1860**. 134). Glänzende, kleine, sechsseitige, monokline Tafeln, die beim Lösen einen Rückstand von MgO und Zirkonerde hinterlassen; verd. HCl vermag daraus nur einen Theil des Mg aufzunehmen (Marignac).

Magnesium und Zinn.

Magnesiumstannat (Moberg, Berz. J. **22**. 142).

Magnesium und Kalium.

Magnesiumkaliumoxyd (?). 50 Thle. MgO lösen sich in 100 Thln. geschmolzenem KOH (Meunier, C. r. **60**. 557; J. **1865**. 163; vergl. auch Grouvelle, A. ch. **17**. 354).

Legirungen.

Die Darstellung der Mg-Legirungen hat wegen der leichten Verbrennlichkeit und Oxydirbarkeit des Metalls ziemliche Schwierigkeiten. Die meisten Metalle werden schon durch einen ganz geringen Mg-Gehalt ausserordentlich spröde, so dass eine technische Verwendung solcher Legirungen fast ausgeschlossen erscheint.

Magnesium und Antimon (Parkinson, J. pr. **101**. 375).

Magnesium und Wismuth (Parkinson l. c.).

Magnesium und Zinn wird durch Zusammenschmelzen der Metalle im H-Strom dargestellt (Parkinson, Soc. [2] 5. 117; J. **1867**. 196). Sehr spröde. Eine Legirung von 85 Sn und 15 Mg ist hart, spröde, rothblau und zerlegt das H_2O bei gewöhnlicher T. (Phipson, Proc. R. Soc. **13**. 217; J. **1864**. 193).

Magnesium und Kalium wird durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom erhalten (Phipson, Proc. R. Soc. **13**. 217; J. **1864**. 193). Hämmerbar, zerlegt H_2O bei gewöhnlicher T. (Phipson l. c.).

Magnesium und Natrium. Darstellung der K-Verbindung entsprechend (Parkinson, Soc. [2] 5. 120; J. **1867**. 196). Silberweiss, glänzend, weich, zersetzt H_2O bei gewöhnlicher T. (Parkinson l. c.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2. 487).

Stavenhagen.

Zink.

Zn; AG. 64,88; W. 2.

Geschichtliches. Basilius Valentinus und Paracelsus erwähnen im 15. Jahrh. zuerst den Namen „Zink", geben aber nicht an, aus welchen Rohstoffen das Metall gewonnen wurde. Agricola, Mathesius, Libavius u. A. gebrauchen im 16. Jahrh. „Zink" für Zinkerze; erst Glauber erkannte 1657, dass Galmei ein Zinkmineral sei. Kunkel (1700) und Stahl (1718) beobachteten bei der Messingdarstellung vermittelst Galmei und Cu, dass aus ersterem sich bei der Reduktion ein Metall abscheide. Henkel (1725), von Swab (1742) und Markgraf waren die Ersten, die das Metall aus Galmei herstellten. Schon seit 1730 hatte die Zinkgewinnung in England in der Zinkhütte von Champion bei Bristol im Grossen stattgefunden, und soll die englische Zinkgewinnung von den Chinesen entlehnt sein. An die englische Methode schlossen sich dann auf dem Kontinente zahlreiche andere an, die Kärnthner Methode vom Bergrath Dillinger (1799), die schlesische, die belgische und andere (Ladroix, Pariser Ausstellungsbericht 1869. **36, 37**. 23; Vogel, Das metallische Zink. München 1861; Thum, Mining. J. **1869**. 982; Karmarsch, Geschichte der Technologie **1872**. 276; Sill. Am. **3**. [2] 168; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. **7**. 1143).

Vorkommen. Die wichtigsten Zinkerze sind Zinkblende ZnS, Zinkspath (Galmei) $ZnCO_3$, Kieselzinkerz (Galmei) $Zn_2SiO_4 + H_2O$, Willemit Zn_2SiO_4 etc. Von den bekannten Zinkerzlagerstätten kommen die in Belgien und Westfalen in der devonischen, die schlesischen und badischen in der Triasformation, die in den Cevennen in der Trias- bis Liasformation und die in Spanien (Provinz Santander) in der Kreide vor; ausgedehnte Zinkerzlager besitzt ferner Sardinien bei Ingurtosu, Genamare, Monte-Poni etc. (B. H. Z. **1864**. 367; Preuss. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw. **15**. 239; Mining. Mag. [2] **1**. 46; B. H. Z. **1875**. 357; Laur, Bl. de la soc. de l'ind. min. **1875**. 5; **1**. 89; **2**. 275; Engin. and Min. J. New-York **1874**. 18; **3**. 37; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. **7**. 1146). Andere Erze, die zuweilen zur Zn-Gewinnung dienen, sind: Zinkblüthe oder Hydrozinkit $Zn_3CO_5 + 2H_2O$ oder $ZnCO_3 + 2Zn(OH)_2$ (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. **7**. 1158), Roth-

zerz oder Zinkit ZnO (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. l) und Franklinit (Zn.FeMn)O + $(Fe_2.Mn_2)O_3$ (B. H. Z. 1866. Als seltenere Zinkerze sind zu erwähnen: Zinkfahlerz $CuZnFe_4$. $_7$, Voltzin ZnO + 4ZnS, Aurichalcit, Buratit, Köttigit $s_2O_8 + 8H_2O$, Adamin $Zn_4As_2O_9 + H_2O$, Moresnetit $Zn_8Al_4Si_7O_{28}$ H_2O, Gahnit oder Automolit $(Zn.MgFe)(Al_2Fe_2)O_4$, Rathit CuFeS, Zinkvitriol etc. (Muspratt l. c.). Gediegenes Zink hat als grosse Seltenheit bei Victoria in Australien gefunden. Zink mt ferner in der Asche der auf den Galmeihügeln der Rheininz wachsenden Viola calaminaria (Braun, Pharm. Centralbl. 1854. , in der Leber des Menschen und Kalbes, im Ochsenfleisch, in nereiern, in Weizen, Gerste, Bohnen, Kleeblättern und Runkeln vor (Lechatier, B. 1877. 892; D. 224. 655; Matzkewisch, 878. 680).

a) Darstellung in der Technik. Fast sämmtliche Zinknnungsmethoden bezwecken die Ueberführung des in den Erzen altenen Zn zuerst in Oxyd, die Reduktion des erhaltenen Oxydes Weissglühhitze und Kondensation des dampfförmigen Metalles, z. B. $O_3 = ZnO + CO_2$; $ZnO + C = Zn + CO$; entsprechend diesen Gespunkten kommen bei der metallurgischen Gewinnung des Zn ende Operationen vor:

Vorbereitungsarbeiten, d. h. Ueberführung des in den Erzen entenen Zn in ZnO, durch Brennen oder Calciniren, wie beim Galmei, : durch Rösten, wie bei den Blenden. Das Brennen des Galmei kann genommen werden in Haufen und Stadeln (Nordspanien), in Muffeln lesische Methode) oder in eigens hierzu konstruirten Schachtöfen. nach der Konstruktion der letzteren, ob der Galmei in abwechseln- Schichten mit dem Brennmaterial aufgegeben wird oder ob nur itzung durch die Flamme des Brennmaterials — Flammöfen —, eben sich verschiedene Calcinirungsmethoden (Thum, B. H. Z. 1859. , 424; 1860. 3, 29; 46. 97; 1875. 1, 357; 1876. 117, 137; Klenn, Die Zinkgewinnung in Oberschlesien. Breslau 1860; Vogel, Zink. München 1861; Wabner, B. H. Z. 1867. 299; Laur, H. Z. 1876. 6; Beio, Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenkde. 1878. Braun, Wochenschrft. d. Ver. deutsch. Ing. 1879. 8; Lesoinne, 138. 275; J. 1855. 848; Müller, Rep. chim. appl. 4. 381; J. 1862. ; D. 171. 203).

Das Rösten der Zinkblenden geschieht in freien Haufen oder in achtöfen mit Flammenfeuerung etc. $ZnS + 3O = ZnO + SO_2$; SO_2 t durch Einwirkung von Luft in SO_3 über und bildet mit ZnO O_4; letzterer Vorgang ist ein grosser Uebelstand der Blendenung in Haufen, da $ZnSO_4$ nur bei den höchsten Tn. SO_3 abgibt H. Z. 1862. 360; 1866. 59, 277, 278; 1871. 183, 239; 1872. 200; 4. 277; 1875. 69; 1876. 134, 154, 202; 1878. 398; D. 216. 334; terr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenkde. 1871. 15). An das Brennen v. Rösten reiht sich dann die Zerkleinerung der durch jene Operaen erhaltenen Produkte.

Die nun folgende Zinkgewinnung, die auf der Reduktion von durch C und Verdichtung der erhaltenen Zn-Dämpfe beruht, wird Destilliröfen, die bezüglich ihrer Konstruktion grosse Verschieden-

heiten aufweisen, vorgenommen (Muspratt, Techn. Chem. 7. 1202). Zu allen Zeiten sind für die Zinkgewinnung zahlreiche Verfahren, die die oben beschriebenen Methoden modifizirten oder die Gewinnung auf nassem Wege bezw. elektrolytischem Wege bezweckten, ausgearbeitet worden. Vergl. hierüber Swindel (Ch. G. **1851**. 420; J. **1851**. 679), Thum (B. H. Z. **1877**. 369; **1878**. 302; J. **1878**. 1007), E. Walch (D.R.P. Nr. 43471), Siemens und Halske (D.R.P. Nr. 42243), Kiliani (Monit. scientif. [3] **14**. 13; Ch. Ind. **1883**. 264), Letrangé (Monit. scientif. [3] **14**. 15; Ch. Ind. **1883**. 265), Rohannon (Ch. N. **34**. 190), Th. Lange und B. Kosmann (Fr. **1891**. 429), James (D.R.P. Nr. 64465); A. Pertsch (D.R.P. Nr. 66185), Siemens und Halske (D.R.P. Nr. 66592). Käufliches Zn enthält meist C, Mn, S, As, Sb, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Tl, Al, das aus Freiberg auch In (Kosmann, D. **261**. 176; Wittstein, Rep. **55**. 193; Jacquelain, C. r. **14**. 636; J. pr. **26**. 298; Elliot und Strober, Sill. Am. [2] **31**. 142; Ch. C. **1860**. 932; Aldendorf, P. A. **128**. 466; J. **1866**. 219; Gmelin-Kraut **3**. 2; Schäuffele, J. ch. med. [3] **6**. 173; J. **1850**. 320).

b) Darstellung im Laboratorium. Behufs Reinigung unterwirft man Rohzink der Dest. (Wittstein, Rep. **61**. 220; Jacquelain, A. ch. [3] **7**. 199; Berzelius und Dulong, A. ch. **15**. 388) oder man erh. 1 Thl. granulirtes Zn mit 0,25 Thln. KNO_3 in einem Tiegel bis zur lebhaften Entzündung der Masse und giesst das nun von As und Fe freie Zn aus (Mellet, J. Ph. **27**. 625). As-freies Zn erhält man durch Behandeln des granulirten Metalls mit einer Mischung von Schwefelblume und Na_2CO_3 oder durch Einbringen von Kugeln aus gebranntem Gyps und grob gepulvertem S in geschmolzenes Zn (Gunning, J. **1868**. 238; F. Stolba, Ch. N. **49**. 150; Bonnet und Schwake, A. **9**. 184); durch Zusammenschmelzen mit Salpeter und $ZnCl_2$ (Lescoeur, C. r. **116**. 58). Fe-freies Zn wird durch Reduktion von reinem $ZnCl_2$ mit Na erhalten (Rohannon, Ch. N. **34**. 190). Durch Dest. von reinem ZnO mit Kienruss gewinnt man chemisch völlig reines Zn.

Eigenschaften. Das metallische Zn besitzt eine bläulichweisse Farbe, zeigt grob krystallin. Bruch und die folgenden Krystallformen: hexagonale Pyramiden (Stolba, J. pr. **89**. 122; **96**. 178; J. **1863**. 236; **1865**. 161), regelmässige sechsseitige Säulen (Nöggerath, P. A. **39**. 324), rhombische Säulen (Laurent und Holms, A. ch. **60**. 333), rhombische Prismen (Warren de la Rue, Phil. Mag. **27**. 270), Pentagonaldodekaëder (Nicklès, A. ch. [3] **22**. 37; J. **1847/48**. 434; G. Rose, Berl. Akad.-Ber. **1852**. 26; J. **1852**. 390), hexagonale Prismen (G. Rose, P. A. **83**. 126; J. **1850**. 25), Rhomboëder (G. Rose, P. A. **107**. 448; J. **1859**. 195; vergl. Mem. of the Amer. Acad. New. Ser. **8**. 27; Ch. C. **1861**. 279; Williams und Burton, Am. **11**. 219 bis 227; B. **1889** c. 532; Morse und Burton, Am. **10**. 311; B. **1888** c. 884). Geschmolzenes Zn erstarrt in kleinkörnigem, bis zum Glühen erh. in grossblätterigem Gefüge (Bolley, A. **95**. 294; J. **1855**. 366), nach dem Schmelzen gebogen zeigt es ein dem Sn ähnliches Geräusch, zerspringt unter dem Hammer, wird aber durch geringen Druck unter Verlust seines krystallischen Gefüges vollständig dehnbar. Bei 100 bis 150° zeigt es die grösste Dehnbarkeit (Hobson und Sylvester, Gilb. **24**.

404), bei 205° ist es so spröde, dass es gepulvert werden kann (A. 34. 85). SG. des festen Zn 7,2, des flüss. 6,48 (Roberts und Wrightson, A. Suppl. 5. 817), des nach dem Schmelzen erstarrten 6,81, des gereinigten 9,154, des gewalzten 7,1908 (Gmelin-Kraut 3. 4). Der Pressung ausgesetzt zeigt das SG. des Zn folgende Veränderlichkeit:

vor der ersten Pressung	nach der ersten Pressung	nach der zweiten Pressung
7,142 T. 16°	7,153 T. 16°	7,150 T. 16°

(Spring, B. **1883**. 2723; Bl. [2] **40**. 515; Belg. Akad. Bl. [3] **6**. 507).

Zn schmilzt nach Black bei 260°, nach Morveau bei 374°, nach Daniel bei 412°, nach Person bei 433,3° (Gmelin-Kraut 3. 4). Beim Erkalten zieht es sich nach Marx (Gmelin-Kraut 3. 4) zusammen, nach Nies und Winkelmann (J. **1880**. 1247; Spl. 5. 817) dagegen tritt Volumenvergrösserung ein. Sied. 940 bis 954° (Deville und Troost, C. r. **90**. 727; J. **1880**. 89), 930° (Violette, C. r. **94**. 720), 891° (Becquerel, J. **1863**. 25). Spez. Wärme des dest. Zn 0,09393 (Schüler und Wartha, B. **1875**. 1016; J. **1875**. 52). Im Vakuum verflüchtigt sich Zn schon bei 184° und ist sublimirbar (Demarçay, C. r. **95**. 183; Schuller, A. ch. [2] **18**. 317 bis 325; J. **1883**. 132).

Zn verbrennt, bis zum Glühen an der Luft erh., mit blendender, blauweisser Flamme zu Zinkoxyd, bei gewöhnlicher T. und trockener Luft bleibt das Zn blank, überzieht sich indessen bei Gegenwart von H_2O allmählich mit Hydroxyd; ist gleichzeitig CO_2 zugegen, so bildet sich eine wasserhaltige, basisch-kohlensaure Verbindung (Pettenkofer, J. **1856**. 788; Bolzano, D. **173**. 107; v. Bonsdorff, P. A. **42**. 325; Calvert und Johnson, Ch. N. **11**. 171; J. **1856**. 788). Bringt man Zn in H_2O, das $^1/_{300}$ KOH enthält und der Luft ausgesetzt ist, so wird es erst grau und bildet dann Blättchen von Zinkkarbonat (A. Vogel, J. pr. **14**. 107; Langlois, J. ph. [4] **2**. 320). Reines H_2O wird von Zn in der Glühhitze oder bei Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis zersetzt (Berzelius, Thomsen, K. Dansk. Vid. Selsk. Skr. [5] **3**. 160; J. **1854**. 35; Bonsdorff, Boutigny, Ann. d'Hyg. publ. **17**. 290; Davy, N. Edinb. Phil. J. **17**. 47; Cooke, Sill. Am. [2] **18**. 219; J. **1854**. 359; Regnault, A. ch. **62**. 350; Deville, A. ch. [3] **43**. 477). Nach Berzelius, Thomsen und Cooke zersetzt Zn kochendes H_2O. Mit allen verd. Säuren entwickelt das Metall H, je reiner es ist, desto langsamer erfolgt Lsg., ausser wenn es mit Pt oder einem anderen elektronegativen Metall in Berührung ist (Millon, P. A. **66**. 449). Nach J. M. Weeren (B. **1891**. 1785) löst sich chemisch reines Zn deswegen in verd. Säuren so schwer, weil es sich im Augenblick des Eintauchens sofort mit einer verdichteten H-Atm. umgibt, die ein weiteres Angreifen der Säure verhindert. Druckentlastung und Kochen befördert daher die Lsg. Beim unreinen Zn wird der H nicht an diesem selbst frei, sondern an den verunreinigenden Beimengungen, so dass sich Metall und Säure fortgesetzt ungestört umsetzen können (vergl. auch Pullinger, Soc. **1890**. 815; B. **1890**c. 731). Zusatz von Quecksilberchloridlsg. verzögert die Auflösung in H_2SO_4 (H. Rose); Chlornatriumlsg. löst Zn unter Entwickelung von H und Bildung von Chlorzinknatrium und $Zn(OH)_2$ (Siersch,

A. W. 55. [2] 97; J. 1867. 257). Zn reduzirt beim Glühen CO_2 zu CO, SO_2 und H_2SO_4 beim Erwärmen und liefert mit Phosphorsäure ein Gemenge von Phosphorzink und Zinkphosphat. Die Säuren des Se, Cl, Mo und As, sowie HNO_3 werden gleichfalls zersetzt, aus den in Säuren gelösten Oxyden des As, Sb, Fe, Bi, Cd, In, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Ag, Au, Pt, Pb, Rh, Ir und Os scheidet Zn das entsprechende Metall aus; den in Säuren gelösten oder vertheilten höheren Oxyden des Ti, Wo, Mo, Cr, V, U und Mn wird O entzogen (Gmelin-Kraut 1875. 6. Aufl. 3. 6). Ueber Einwirkung von HNO_3 auf Zn vergl. Montemartini (G. 22. [1] 277).

Die Salze des Zn sind meist farblos, in H_2O oder, wenn darin unlösl., in HCl lösl., zeigen einen widrigen, herben Geschmack, saure Reaktion und bewirken Erbrechen. Nach dem Glühen hinterlassen sie ZnO, das, mit Kobaltnitrat befeuchtet und geglüht, sich grün färbt; mit Na_2CO_3 vor der reduzirenden Löthrohrflamme behandelt, liefern die Zn-Salze einen weissen Beschlag der Kohle. H_2S fällt aus den Lsgn. des Zn in Essigsäure und verd. H_2SO_4 (Rammelsberg) alles Zn als wasserhaltiges ZnS, Schwefelammonium fällt alle Zn-Salze als ZnS, das in Alkalien unlösl., in Essigsäure wlösl. ist. NH_3, KOH und NaOH geben eine Fällung von gallertartigem $Zn(OH)_2$, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl.; aus dieser Lsg. fällt beim starken Verdünnen mit H_2O oder beim Kochen $Zn(OH)_2$ aus. Alkalikarbonate fällen basisches Zinkkarbonat, in $(NH_4)_2CO_3$ lösl., in Na_2CO_3 und K_2CO_3 unlösl. $CaCO_3$ gibt in der Kälte keine Fällung (Fuchs, Schw. 62. 191), in der Siedehitze tritt jedoch vollständige Zersetzung durch die Karbonate von Ca, Ba, Sr und Mg ein (Demarçay, A. 11. 240). $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen weissen Niederschlag, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ einen gelbrothen, KCN einen weissen im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl. Zn vermag die eigenen Salze zu reduziren, wenn es das leichter oxydirbare Element einer galvanischen Säule bildet; das andere Element kann z. B. Cu oder Au sein (Valson, C. r. 76. 224; G. 1873. 134; J. 1873. 135).

AG. 64,88 (Meyer und Seubert), 65 (A. Erdmann, Berz. J. 24. 131), 65,56 (Gay-Lussac), 65,58 (Berzelius), 66,24 (Jacquelin, Berz. J. 22. 125; 24. 130), 64,905 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101 bis 112; Am. 3. 263), 65,29 (Marignac, A. ph. nat. [3] 10. 5, 193; J. 1883. 42), 65,18 (van der Plaats, C. r. 100. 52), 65,5 (Reynolds und Ramsay, Ch. Soc. Ind. 51. 854), 65,269 (Morse und Burton, Am. 10. 311 bis 321). Gladstone und Hibbert bestimmten in neuester Zeit das AG. auf Grund des Faraday'schen Gesetzes zu 65,3 (Soc. 55. 443). Zn ist zweiwerthig.

Verwendung. Zn dient vielfach als Ersatz für Gusseisen, Eisenblech, Kupfer und Bronze, zu Geräthen, Gefässen, Guss- und Blechwaaren, zum Verzinken, zum Entsilbern des Bleies, zu vielen Legirungen und Zinkpräparaten, zu galvanischen Elementen, als Schutzmittel des Eisens vor Rost, zum mechanischen Bronziren, im Laboratorium im granulirten Zustande zur Erzeugung von H, als Zinkstaub, Mischung von fein vertheiltem Zn mit ZnO, zu Anstrichen und als Reduktionsmittel etc. (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1263 bis 1275).

Zink und Wasserstoff.

rasserstoff, Wasserstoffzink (?) soll sich nach Vauquelin
n von 4 Thln. gerösteter Zinkblende mit 1 Thl. Kohlenpulver
elin-Kraut, 6. Aufl. 1875. 3. 9; vergl. Ruhland, Schw.
ameron, J. **1860**. 181; Leeds, B. **1876**. 1456). Farbloses
ər als Luft, von widerlichem Geruch, verbrennt an der Luft
hweisser Flamme unter Abscheidung von ZnO, mit Cl ge-
rt es $ZnCl_2$ und HCl (vergl. Cameron l. c.; Leeds).

Zink und Sauerstoff.

uboxyd (?). Die das Zn bei gewöhnlicher T. überziehende
sieht Berzelius als Suboxyd an (Gmelin-Kraut, 6. Aufl.

Zinkoxyd.

MG. 80,84; 100 Thle enthalten 80,26 Zn und 19,74 O.

kommen. Findet sich in der Natur im Rothzinkerz oder
nem aus 88 Thln. ZnO und 12 Thln. Manganoxyduloxyd be-
Mineral (Blake, Sill. Am. [2] **31**. 371; Whitney, P. A.

stellung. Durch Verbrennen von Zn an der Luft; die so
grossen weissen Flocken sind unter dem Namen Zinkblumen,
nci, Lana philosophica, Nihilum album etc. bekannt.
oerleiten von Wasserdampf über schwach glühendes Zn
lt, A. ch. **62**. 350; Deville l. c. [3] **43**. 477). Wenig
erze reduzirt man mit Anthracit und verbrennt die entweichen-
'e im Gebläseofen (Darlington, Ch. C. **1863**. 957). Durch
əs in H_2O lösl. Zn-Salzes durch kohlensaure Alkalien und
erhaltenen $ZnCO_3$. Ein Gemenge von 1 Thl. $ZnSO_4$ und 1 Thl.
Na_2CO_3 wird geglüht und mit H_2O ausgelaugt (Brunner,
3). Durch Erhitzen von $ZnCl_2$ in Wasserdampf (Daubrée,
53). Ueber Verarbeitung von Galmeischwamm auf Zinkoxyd
warz (D. **218**. 212).

nschaften. Weisse Flocken oder weisses Pulver mit einem
Stich ins Citronengelbe; kryst., im Ofenbruch vorkommend
mbinationen ∞P, P und oP zeigend (Rammelsberg, P. A.
Delesse, Thèse sur l'emploi de l'anal. chim. dans les re-
min. **1843**. 56; Fehling, Hdwtb. 9. 935; vom Rath, P. A.
Miller, Phil. Mag. [4] 16. 292; G. Rose, Krystallochem.
em **1852**. 64; Blake, Sill. Am. [2] **13**. 417; Hausmann,
Gött. Berg. Ver. **2**. 215; Laurent-Holms, A. ch. **60**.

333). Im kryst. Zustande erhält man ZnO durch Erhitzen von $Zn(NO_3)_2$, schöne, glänzende, hemimorphe Pyramiden des hexagonalen Systems von weisser oder schwach gelber Farbe, vom amorphen Oxyd durch seine schwere Löslichkeit ausgezeichnet (Bügelmann, A. [2] 4. 283; J. **1878**. 283; Fr. **29**. 126; B. **1890**c. 410); durch Erhitzen einer Mischung von 1 Thl. $ZnSO_4$, 0,5 Thln. Na_2SO_4 oder K_2SO_4 derart im Pt-Tiegel, dass langsam SO_2 entweicht; die so erhaltenen Kryst. bilden hexagonale Tafeln und sind wasserfrei, von grüngelber Farbe und perlmutterglänzend, zur Rothglut erh. nehmen sie eine schön gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet (Gorgell, Bl. [2] **47**. 146; J. **1887**. 530). ZnO leuchtet stark in der Löthrohrflamme und nach dem Glühen einige Zeit noch im Dunkeln, wird durch K beim Erhitzen, durch Kohle bei starker Rothglut in Zn und K_2O bezw. CO zerlegt (Despretz, Dulong, A. ch. **43**. 222; P. A. **18**. 159; Gmelin, A. Müller, Rep. chim. app. **4**. 381); H reduzirt es nur sehr schwer zu Metall (Deville, A. ch. [3] **43**. 477). Durch den elektrischen Strom wird es zerlegt (Lapschin und Fichanowitsch, N. Petersb. Acad. Bull. **4**. 81; J. **1861**. 50). Unlösl. in H_2O. Ueber die Löslichkeit von ZnO in Alkalien und NH_3 s. Prescott (Ch. N. **42**. 30). SG. des kryst. 5,6 (Boullay), 5,7344 (Karsten), 5,61 bis 5,66 (Brooks, P. A. **74**. 439), 6,0 bis 6,2 (Vernon), 5,782 bei 15° (Brügelmann, Fr. **1880**. 283; J. **1878**. 283); des amorphen aus dem Hydrat oder Karbonat hergestellt 5,52 bezw. 5,42 (Brügelmann l. c.). Bildungswärme + 85,43 (Thomsen).

Verwendung. Zur Malerei, zu Steingutfarben (D. **175**. 205; Ph. C. **1869**. 403), zur Herstellung von künstlichem Meerschaum, zu Zahnkitten mit $ZnCl_2$ gemischt (W. J. **3**. 163; Polyt. Centrbl. **1858**. 502), zum Bedrucken von Geweben (D. **145**. 158), zum Poliren optischer Gläser (D. **157**. 201), zur Leuchtgasreinigung, zum Entfärben von Glasflüssen (W. J. **3**. 192), zur Glasfabrikation (D. **160**. 397; **163**. 465), zur Darstellung von BaO aus BaS (W. J. **1855**. 110; **1861**. 250; **1866**. 251; **1870**. 224), zur Erzeugung von O (D. **167**. 39), zur Darstellung von Rinmann's Grün (Elsner, Mitth. **1862/63**. 191), in der Papierfabrikation (Polyt. Centrbl. **1869**. 416), zur Gewinnung von Zn auf elektrolytischem Wege (Heinzerling, D.R.P. Nr. 64435).

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat $Zn(OH)_2$; MG. 98,80; mit 81,82 ZnO und 18,18 H_2O, wird dargestellt durch Fällen von $Zn(NO_3)_2$ mit ungenügenden Mengen von KOH und Auswaschen des Niederschlages (Bonnet, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 9); durch Behandeln von Zn mit Fe oder Cu unter wässerigem NH_3 (Schindler, Nicklès, A. ch. [3] **22**. 31; J. **1847/48**. 435; Runge, P. A. **16**. 129; Cornu, Bl. **5**. 64; J. **1863**. 236); beim Fällen von $ZnCO_3$ mit KOH (Ville, C. r. **101**. 375); beim Vermischen von Zinknitrat mit überschüssigem NH_3 und Eintauchen eines Zinkbleches (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. **11**. 151). Bildet je nach der Zubereitung entweder einen weissen, lockeren Niederschlag oder prismatische Kryst. des rhombischen Systems; hinterlässt beim Glühen ZnO. SG. 2,677 (Nicklès l. c.). Bildungswärme + 82,68 (Thomsen).

$Zn(OH)_2 + 2H_2O$ scheidet sich beim wochenlangen Stehen einer ges. Lsg. von $Zn(OH)_2$ in Natronlauge aus (Bödeker, A. **94**. 358;

vergl. auch Becquerel, Ph. C. 1852. 150; Ville, C. r. 101. 375). Reguläre Octaëder (Bödeker).

Zinkperoxyd $ZnO_2 . Zn(OH)_2$ wurde durch Eindampfen von $Zn(OH)_2$ mit verd. Lsg. von H_2O_2 erhalten. Weiss, liefert mit Säuren H_2O_2 und zersetzt sich bei 180° (Kouriloff, A. ch. [6] 23. 429). Durch Behandeln von $Zn(OH)_2$ mit H_2O_2 bei 0°; gallertartige Masse, die schon in der Kälte O entwickelt (Thénard, A. ch. 9. 55).

Zink und Chlor.

Zinkchlorid.

Chlorzink, Zinkbutter, Butyrum Zinci.

$ZnCl_2$; MG. 135,62; 100 Thle. enthalten 47,84 Zn und 52,16 Cl.

Wird dargestellt durch Verbrennen von Zn in Cl; durch Dest. gleicher Mengen entwässerten $ZnSO_4$ und $CaCl_2$ (Persoz, Inst. 1859. 169); durch Erhitzen von 1 Thl. Zinkfeile mit 2 Thln. $HgCl_2$ oder Dest. von Zn mit NH_4Cl (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 30); durch Einwirkung von H und Chlorsiliciumdampf auf Zn-Dampf in einem glühenden Porzellanrohr (Beketoff, Bl. 1859. 22; J. 1859. 196); durch Abdampfen, Glühen und Destilliren von wasserhaltigem $ZnCl_2$ (Pott, Brandt, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 30).

Weissgraue, halbdurchsichtige, wachsweiche, stark hygroskopische Masse von brennendem, ekelerregendem Geschmack, die bei Glühhitze in weissen Nadeln sublimirt. Durch H_2SO_4 wird es in $ZnSO_4$ und HCl zersetzt (A. Vogel, Schw. 11. 408). S. etwas über 100° (J. Davy). Sied. 730° (Freyer und V. Meyer, B. 25. 632). SG. 2,753 (Bödeker). Bildungswärme in festem Zustand +97,2, gelöst 112,8 (Thomsen).

$ZnCl_2 + H_2O$ bildet sich beim Zerfliessen der wasserfreien Verbindung an feuchter Luft; beim Lösen des Metalls, Oxydes, Hydroxydes oder Karbonates in HCl; beim Fällen von $ZnSO_4$ mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ oder $SrCl_2$ (Papenguth, Scher. A. 2. 143); beim Behandeln von vielen Metallchloridlsgn. mit Zn. Eine Lsg. von 1 Thl. $ZnSO_4$ und 2 Thln. NaCl zersetzt sich derart, dass bei 10° schwefelsaures Zinknatrium, bei 0° reines Na_2SO_4 auskryst., während $ZnCl_2$ in Lsg. bleibt (Kessler, J. Pharm. [3] 36. 274; J. 1859. 198). Aus der bis zur Syrupkonsistenz eingedampften und mit wenig konz. HCl behandelten Lsg. scheiden sich kleine, sehr zerfliessliche Octaëder aus (Schindler, Mag. Pharm. 31. 167; 36. 43). In Alk. lösl. SG. der Lsgn.:

5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60%
1,045	1,091	1,137	1,186	1,238	1,291	1,352	1,420	1,488	1,566	1,650	1,740

vergl. Kremers (P. A. 103. 57; 104. 133; 115. 360; J. 1858. 41); über Brechungsvermögen Fouqué (C. r. 64. 121; J. 1867. 96).

Anwendung. Zum Imprägniren von Hölzern (D. 78. 492; 134. 236; 144. 155), als Beize beim Löthen (D. 157. 315), zum Beizen

und Färben des Messings (D. 139. 612), in der Färberei, zum Läut des Rüböls, zum Bruniren von Gewehrläufen, zur Darstellung v Pergamentpapier, zur Desinfektion, als Reagens auf Zellmembran, Bädern von konstanter T. 350 bis 400°, in der Medizin.

Zinkkaliumchlorid, Chlorzinkkalium $ZnCl_2.2KCl$ scheidet s aus der Mischung beider Salzlsgn., auch bei Ueberschuss von KCl o $ZnCl_2$, aus (Pierre, A. ch. [3] 16. 248; Rammelsberg, P. A. ! 504; J. 1855. 389). Rhombische, sehr zerfliessliche Kryst. (Ramme berg, Krystallogr. Ch. 205; Marignac, A. Min. [5] 12. 15). In H llösl. S. 200°. SG. 2,297 (Schiff).

$ZnCl_2.2KCl + H_2O$ (?). Man löst 1 Thl. ZnO in konz. HCl, v setzt mit 1 Thl. KCl und dampft unter Ersatz des sich verflüchtigend HCl ein (Schindler, Mag. Pharm. 36. 47). Rektanguläre, zerflie liche Säulen von metallischem Geschmack.

Zinknatriumchlorid, Chlorzinknatrium $ZnCl_2.2NaCl + 3H$ wird beim Eindampfen eines Lösungsgemisches von $ZnCl_2$ und N erhalten (Schindler, Mag. Pharm. 36. 48). Zerfliessliche, hexagon nadelförmige Kryst. von scharfem Geschmack, in H_2O llösl. (Schindl l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 16; J. 1857. 219).

Zinkammoniumchlorid, Chlorzinkammonium $ZnCl_2.NH_4Cl$ $2H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von 1 Thl. NH_4Cl u 2 Thln. $ZnCl_2$ (Hautz, B. 66. 287; Ch. C. 1848. 794). In H_2O s llösl. Kryst., die bei 135° das H_2O verlieren (Hautz l. c.).

$ZnCl_2.2NH_4Cl$. Man dampft eine NH_4Cl und $ZnCl_2$ enthalte Lsg. ein (Rammelsberg, P. A. 94. 507; Ch. C. 1855. 345; Pier A. ch. [3] 16. 250). Rhombische Kryst. (Marignac, A. Min. 5. 12, J. 1857. 218). SG. 1,879 (Gmelin-Kraut 1875. 3. 43).

$ZnCl_2.2NH_4Cl + H_2O$ wird beim Eindampfen einer Lsg. von 1 T ZnO und 1 Thl. NH_4Cl in konz. HCl und Ersetzen der sich verflüc tigenden Säure erhalten (Schindler, Mag. Pharm. 36. 47; Hautz l. vergl. Thénard, Scher. J. 10. 428). Wasserhelle, rektanguläre Säu (Schindler l. c.). An der Luft zerfliesslich, in H_2O unter stark Kälteerzeugung lösl. (Golfier-Bassayre, A. 70. 344).

$ZnCl_2.3NH_4Cl$. Eine Lsg. von 2 Thln. NH_4Cl und 1 Thl. Zn wird langsam eingedampft (Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 18 218). Rhombische Kryst. (Marignac l. c.; Rammelsberg, Hdb. kryst. Ch., Berlin 1855. 205; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 43).

$ZnCl_2.4NH_4Cl$. 1 Thl. $ZnCl_2$ und 4 Thle. NH_4Cl werden in H gelöst und die Lsg. unter Ersatz der sich verflüchtigenden Säure ei gedampft (Dehérain, Bl. 1861. 51). Nadelförmige Kryst. (Dehérain l. c

Zinkchloridammoniak, Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ wi durch Schmelzen von $ZnCl_2.4NH_3 + H_2O$ (s. unten) oder $ZnCl_2.2NH$ erhalten (Kane, A. ch. 72. 290). Bernsteingelbe Masse, die b Rothglut unzersetzt dest. (Kane l. c.).

$ZnCl_2.2NH_3$ entsteht beim Lösen von Zn in Chlorammoniumls durch Vermittelung von $CuCl_2$, Cu oder Ag (Ritthausen, J. pr. 6 473; J. 1858. 366). Man erh. $ZnCl_2.4NH_3 + H_2O$ auf 149° (Kan A. ch. 72. 290). Beim Eindampfen der Mutterlaugen von $ZnCl_2.4NH$ $+ H_2O$ (Kane l. c.; Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 21 Dehérain, Bl. 1861. 51; Kwasnik, A. P. 1891. 229, 310). Rhombisch

ismen, die beim Erwärmen NH_3 entwickeln; in H_2O nicht vollständig l. (vergl. Priwoznik, P. A. 152. 467; B. 1876. 612).

$ZnCl_2.4NH_3 + H_2O$. Man leitet NH_3 in konz. $ZnCl_2$-Lsg., bis der ängs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat (Kane, Ma-nac l. c.). Perlmutterglänzende Blättchen (Kane).

$ZnCl_2.5NH_3 + H_2O$. Festes $ZnCl_2$ wird unter Abkühlung in starker -Flüss. gelöst, NH_3 eingeleitet und gelinde erw., bis der in der e entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat (Divers, Ch. N. 13; J. 1868. 239). Octaëder, die an der Luft sich unter Ent-elung von NH_3 zersetzen und zerfliessen (Divers l. c.).

Zinkoxychloride. $ZnCl_2.3ZnO + 2H_2O$ entsteht beim Kochen von $_2$-Lsg. mit ZnO, Filtriren und Erkaltenlassen oder durch partielles en von $ZnCl_2$-Lsg. mit NH_3 und Kochen (Schindler, Mag. Pharm. 15). Weisses, amorphes Pulver oder perlmutterglänzende Octaëder, $_2O$ wlösl., leichter in $ZnCl_2$-Lsg., in ätzenden Alkalien und Säuren (Schindler l. c.).

$ZnCl_2.9ZnO + 3H_2O$ wird dargestellt durch Abdampfen von $ZnCl_2$-, Erkaltenlassen und Behandeln mit H_2O, sowie durch Behandeln $ZnCl_2$-Lsg. mit geringen Mengen NH_3 und schnelles Filtriren hindler, Mag. Pharm. 36. 45). Man fügt KOH zu $ZnCl_2$-Lsg. zur alkalischen Reaktion (Kane, A. ch. 72. 296). Weisses Pulver, beim Kochen mit $ZnCl_2$ in $ZnCl_2.3ZnO + 3H_2O$ übergeht. In H_2O sl., schwer in NH_3, leicht in Säuren (Schindler l. c.).

$ZnCl_2.6ZnO + 10H_2O$ bildet sich durch Zersetzung der Doppel- $2ZnCl_2.4NH_3 + H_2O$ und $ZnCl_2NH_3$ mit H_2O oder durch Zusatz NH_3 zu $ZnCl_2$-Lsg., bis der Niederschlag sich wieder zu lösen nnt (Kane, A. ch. 72. 296; Graham-Otto 5. Aufl. 2; 3. 779). sses Pulver, das beim Glühen $ZnCl_2$ und H_2O liefert und $ZnCl_2$ und zurücklässt. In H_2O unlösl. (Kane l. c.).

Nach Schindler (l. c.) bildet sich Oxychlorid beim Abdampfen $ZnCl_2$-Lsg. bis zur Syrupdicke, die beim Erkalten eine Gallerte mit H_2O einen weissen voluminösen Niederschlag liefert. Ebenso en sich Oxychloride, theilweise unter merkbarer Wärmeentwickelung, Zusammenbringen von $ZnCl_2$-Lsg. mit ZnO; man erhält so eine ngs plastische Masse, die bald erhärtet (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 2). Gibt man auf mit Oxyd bedecktes geschmolzenes Zn etwas Cl, so bildet sich unter NH_3-Entwickelung Zinkoxychlorid und dar-r eine vollständig oxydfreie Zn-Schicht, ein Vorgang, der bei der ipulation des Löthens vielfache Anwendung findet (Bunsen, A. 146. ; Ch. C. 1868. 883).

Anwendung. Zu Zahnkitt (Polyt. Centrbl. 1858. 1292), als tische Masse (Sorel, D. 139. 130), zum Anstreichen und Bemalen Fe, als Reagens zur Unterscheidung der Seide von Wolle und nzenfaser (Persoz, D. 167. 299).

Zinkhypochlorit (?) entsteht durch Behandeln von ZnO mit unter-loriger Säure in wässeriger Lsg., die sich schnell in Cl, $ZnCl_2$, O d Zinkchlorat zersetzt (Balard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 32). hlorwasser gibt mit ZnO eine Lsg., die selbst nach längerem Kochen ndigotinktur entfärbt (Grouvelle, A. ch. 17. 37).

Anwendung. Zum Bleichen von Geweben, Garn, Papier, in der Spiritusfabrikation (D. 158. 378).

Zinkchlorat $Zn(ClO_3)_2 + 6H_2O$ bildet sich beim Lösen von Zinkkarbonat in wässeriger Chlorsäure (Vauquelin, A. ch. 95. 113), sowie durch Zersetzung von Baryumchlorat mit $ZnSO_4$ (Wächter, J. pr. 33. 321). Man behandelt in H_2O vertheiltes Zinkkarbonat mit Fluorsilicium, kocht die filtr. Lsg. mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorat und filtr. vom gebildeten Fluorsiliciumkalium ab (Henry, J. Ph. 25. 269). Sehr zerfliessliche, krystallin. Masse von sehr herbem Geschmack. S. 60°, bei höherer T. erfolgt Zersetzung in Cl, O und H_2O, auf glühende Kohle gebracht, verbrennt sie mit gelbem Lichte ohne Verpuffung. H_2SO_4 erzeugt Gelbfärbung und Geruch nach Unterchlorsäure. In H_2O und Alk. lösl. (Vauquelin l. c.).

Zinkperchlorat (?) entsteht beim Behandeln von $ZnSO_4$ mit überchlorsaurem Baryum (Serullas, A. ch. 46. 305). Man leitet Fluorsilicium durch in H_2O vertheiltes Zinkkarbonat, filtr. und kocht mit überchlorsaurem Kalium (Henry, J. Ph. 25. 269). Sternförmig vereinigte, zerfliessliche Kryst. In Alk. lösl. (Henry l. c.).

Zinknitrosylchlorid $ZnCl_2.NOCl$ bildet sich bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Zn (J. J. Sudborough, Soc. 1891. 345, 655). Citronengelber, sehr hygroskopischer Niederschlag, der durch H_2O zersetzt wird (Sudborough).

Zink und Brom.

Zinkbromid, Bromzink $ZnBr_2$; MG. 224,40; mit 28,91 Zn un[illegible] 71,09 Br. Ueber wahrscheinliches Vorkommen in der Natur verg[illegible] Dana's System (Ed. 5. 122). Darstellung. Durch Behandeln vo[illegible] glühendem Zn mit Br (Berthemot, J. Ph. 14. 610; Gmelin-Krau[illegible] 6. Aufl. 3. 29); durch Lösen von Zn in Bromwasser (Balard, J. p[illegible] 4. 177).

Weisse Nadeln, die zu einer hellgelben Flüss. schmelzen, süsse[illegible] Geschmack besitzen und durch HNO_3 zersetzt werden (Berthemo[illegible] l. c.; Nordenskjöld, Vet. Akad. Hdl. 1874). SG. 3,643 (Bödeke[illegible] Frankenheim, P. A. 72. 422; Kremers, P. A. 103. 57; 104. 13[illegible] 108. 115; J. 1858. 41; 1859. 49). Sied. 650° (Freyer und V. Meye[illegible] B. 1892. 633). Bildungswärme +86,2 (Salz fest), +101,2 (Salz i[illegible] Lsg.), Br (gasförmig), +78,2 (Salz fest), +93,2 (Salz in Lsg.), B[illegible] (flüss.) (Thomsen). In H_2O, Alk., Ae. und NH_3 lösl.

Zinkammoniumbromid, Bromzinkammonium $ZnBr_2.2NH_4B$[illegible] wird beim Verdunsten einer Lsg. von $ZnBr_2$ und NH_4Br neben H_2SO[illegible] erhalten (Bödeker, J. 1860. 17). Nach André (C. r. 1883. 46. 70[illegible] enthält das Salz $1H_2O$.

Zinkoxybromide. $ZnBr_2.4ZnO + 10H_2O$ (?) bildet sich beim Erhitzen von 100 g $ZnBr_2$ mit 30 g ZnO und Zufügen einer konz. Lsg. von NH_4Br_2, bis das ZnO gelöst ist; weisses, amorphes Pulver (André, C. r. 1883. 96. 704).

$ZnBr_2 . 4ZnO + 13H_2O$ wird beim Erhitzen von ZnO in einer $ZnBr_2$-Lsg. erhalten (André l. c.).

$ZnBr_2 . 4ZnO + 19H_2O$. Man fällt eine $ZnBr_2$-Lsg. durch ungenügende Mengen NH_3 (André l. c.).

$ZnBr_2 . 6ZnO + 35H_2O$ (André l. c.).

Zinkbromat $Zn(BrO_3)_2 + 6H_2O$. Man löst Zinkkarbonat in wässeriger Bromsäure (Rammelsberg, P. A. 52. 90). Luftbeständige Octaeder. S. 100°. Alles Krystallwasser entweicht erst bei 200°, bei welcher T. auch vollständiger Zerfall in Br, O und ZnO erfolgt. In H_2O lösl. (Rammelsberg l. c.).

Zinkbromatammoniak $Zn(BrO_3)_2 . 2NH_3 + 3H_2O$. Eine Lsg. von $Zn(BrO_3)_2$ versetzt man so lange mit NH_3-Flüss., bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und verdunstet neben H_2SO_4 (Rammelsberg, P. A. 52. 90). Kleine Säulen, die an der Luft unter Entwickelung von Br und Gelbfärbung zerfliessen, durch H_2O in ZnO und NH_4BrO_3 zerlegt werden und sich beim Erhitzen zersetzen (Rammelsberg l. c.).

Zink und Jod.

Zinkjodid, Jodzink, ZnJ_2; MG. 317,96; mit 20,41 Zn und 79,59 J. Vorkommen in der Natur s. Dana's System (Ed. 5. 122). Entsteht beim schwachen Erwärmen von Zinkfeile mit J (Gay-Lussac, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 28). Durch Behandeln von Zn mit J und H_2O (Berthemot, J. Ph. **14.** 610). Octaëder (Berthemot l. c.). Würfeloctaëder (Rammelsberg, P. A. **43.** 665), die sich beim Erhitzen an der Luft in ZnO und J zersetzen und bei gewöhnlicher T. unter Zersetzung aus der Luft H_2O und O anziehen (Buchner, Rep. **66.** 204), H_2SO_4 zerlegt es unter Entwickelung von SO_2 in J und $ZnSO_4$. SG. 4,696 (Bödeker). Bildungswärme +60,0 (fest), +471,4 (gelöst), J gasförmig; +49,2 (fest), +60,0 (gelöst), J fest (Thomsen).

Zinkkaliumjodid, Jodzinkkalium $ZnJ_2 . KJ$ bildet sich beim Verdunsten eines Lösungsgemisches von ZnJ_2 und KJ neben H_2SO_4 (Rammelsberg, P. A. **43.** 665). Sehr leicht zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg l. c.).

Zinknatriumjodid, Jodzinknatrium $ZnJ_2 . NaJ + 3H_2O$ wird beim Verdunsten einer Lsg. von ZnJ_2 und NaJ über H_2SO_4 erhalten (Rammelsberg, P. A. **43.** 665). Zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg).

Zinkammoniumjodid $ZnJ_2 . 2NH_4J$. Man verdunstet eine Lsg. von ZnJ_2 und NH_4J über H_2SO_4 (Rammelsberg, P. A. **43.** 665). Zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg l. c.).

Zinkjodidammoniak $ZnJ_2 . 4NH_3$. Man löst ZnJ_2 in NH_3-Flüss. und überlässt die Lsg. der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg, P. A. **48.** 152). Weisse, starkglänzende, luftbeständige, rhombische Säulen, die von H_2O unter Abscheidung von ZnO zerlegt werden; in Säuren llösl. (Rammelsberg l. c.).

$ZnJ_2 . 5NH_3$. Man leitet über ZnJ_2 trockenes NH_3; 100 Thle. ZnJ_2 absorbiren 26,922 Thle. NH_3 (Rammelsberg l. c.). Weisses Pulver; wird durch H_2O unter Fällung von ZnO zerlegt.

Zinkbaryumjodid, Jodzinkbaryum $2ZnJ_2.BaJ_2$. Man verdunstet eine Lsg. von ZnJ_2 und BaJ_2 neben H_2SO_4 (Rammelsberg, P. A. 43. 665). Zerfliessliche Kryst. (Rammelsberg).

Zinkoxyjodid (?) bildet sich als Niederschlag beim längeren Erwärmen von ZnJ_2 (W. Müller, J. pr. 26. 441).

Zinkbijodid (?). Jodzink vermag unter Braunfärbung noch 2J aufzunehmen (Baup, Rep. 14. 412).

Zinkjodat $Zn(JO_3)_2 + 2H_2O$. Man vermischt eine Lsg. von 1 Thl. $ZnSO_4$ und 2 Thln. $NaJO_3$, dampft ein und wäscht das Na_2SO_4 aus (Rammelsberg, P. A. 44. 563). Krystallpulver, das beim Glühen J, O, ZnJ_2 und ZnO liefert, sich in 114 Thln. H_2O von 15°, in 76 Thln. kochendem H_2O, in NH_3 und HNO_3 löst (Rammelsberg). Auf glühende Kohle gebracht, schmilzt es und verpufft schwach (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 28).

Zinkjodatammoniak $3Zn(JO_3)_2.8NH_3$ bildet sich beim Auflösen von $Zn(JO_3)_2$ in NH_3-Flüss. und freiwilligen Verdunsten (Rammelsberg, P. A. 44. 563). Rhombische Kryst., die schnell an der Luft unter Verlust von NH_3 verwittern; werden durch H_2O zerlegt und hinterlassen beim Erhitzen ZnO.

Zinkperjodat (?) entsteht durch Mischen der Lsg. von $ZnSO_4$ mit $NaJO_4$ und Fällen mit NH_3 (Rammelsberg, P. A. 134. 513; J. 1868. 166); beim Behandeln von ZnO mit überschüssiger Ueberjodsäure (Rammelsberg); durch Behandeln von Zinkkarbonat mit überschüssiger Ueberjodsäure (Langlois, A. ch. [3] 34. 257; J. 1852. 348). Amorpher weisser Niederschlag.

Zinkkaliumperjodat $Zn(JO_4)_2.3ZnO.2KJO_4 + 4H_2O$ entsteht durch Fällen einer $ZnSO_4$-Lsg. mit Kaliumperjodat $4KJO_4 + 9H_2O$ (Rammelsberg, P. A. 134. 368, 499; J. 1868. 166).

Zink und Fluor.

Zinkfluorid, Fluorzink $ZnFl_2$ bildet sich beim Erhitzen von $ZnFl_2 + 4H_2O$ auf 100° (Frémy, Encycl. chim. 3. 108); amorph. Aus Zn oder ZnO und HFl bei mehr als Rothglut, aus $ZnCl_2$ und HFl bei 800 bis 900°; Nadeln, SG. 4,84 bei 15°, lösl. in H_2O, wenig in Alk. (Poulence, C. r. 116. 581).

$ZnFl_6 + 4H_2O$. Man mischt die Lsg. von KFl und $ZnSO_4$ oder erw. überschüssiges Zn mit wässeriger HFl (Gay-Lussac und Thénard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 33; Marignac, A. ch. [3] 60. 301). Rhombische Kryst. (Marignac, J. 1860. 98). In H_2O schwer, leichter lösl. in verd. HFl, HCl und HNO_3, llösl. in NH_3 (Berzelius, P. A. 1. 26).

Zinkfluorwasserstoff, Fluorwasserstofffluorzink. Man löst $ZnFl_2$ in verd. HFl oder Zn in einem Ueberschuss der letzteren (Scheele, Gay-Lussac und Thénard, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 33).

Zinkborofluorid, Fluorzinkfluorbor (?) bildet sich durch Lösen von Zn in wässeriger Borfluorwasserstoffsäure. An der Luft leicht zerfliessliche Masse (Berzelius l. c.).

inksilicofluorid, Kieselfluorzink $ZnFl_2 . SiFl_4 + 6H_2O$ entsteht ösen von ZnO in Kieselfluorwasserstoffsäure; hexagonale Prismen. 104 (Marignac, A. Min. [5] 15. 221; J. 1859.. 108).
inktitanfluorid, Fluortitanzink $ZnFl_2, TiFl_4 + 6H_2O$ entsteht uflösen von Titansäure und ZnO in HFl. Hexagonale Kryst. gnac, A. ch. [3] 60. 304; J. 1860. 98).
inkzirkoniumfluorid, Fluorzirkoniumzink $2ZnFl_2, ZrFl_4 +$ wird aus einer Lsg. der einzelnen Salze, welche $ZnFl_2$ und Ueberschuss enthält, erhalten (Marignac, A. ch. [3] 60. 257;). 139). Monokline Kryst. (Marignac l. c.).
$nFl_2, ZrFl_4 + 6H_2O$. Hexagonale Kryst. (Marignac l. c.).
inkzinnfluorid $ZnFl_2 . SnFl_2 + 6H_2O$ entsteht beim Behandeln von rem Zink mit HFl (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. 1860. Hexagonale Säulen, die beim Erhitzen HFl entwickeln.
inkkaliumfluorid, Fluorzinkkalium $ZnFl_2 . 2KFl$ scheidet sich er $ZnFl_2$, KFl und etwas HFl enthaltenden wässerigen Lsg. aus lius, P. A. 1. 26). Farblose, schwer lösl. Krystallkörner.

Zink und Schwefel.

Zinksulfid.

Schwefelzink.

S; MG. 96,86; 100 Thle. enthalten 66,98 Zn und 33,02 S.

orkommen. Findet sich in der Natur als Zinkblende und rtzit (Hausmann, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 4;). 26; Cotta, Jahrb. Min. 1850. 432; Robertson, Am. 1890. 161).

arstellung. Durch Glühen von ZnO mit S (Despretz, A. ch. 3), durch Glühen von trockenem $ZnSO_4$ mit S (Vauquelin, -Kraut 6. Aufl. 3. 17; Frémy, Encyclop. ch. 3. 56). Beim eines Gemisches von $ZnSO_4$ und Kohle (Berthier l. c.). Nach durch Ueberleiten von S-Dampf über glühendes Zn. Man glüht s Zn-Salzen durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag -Strom (H. Rose, P. A. 110. 120; J. 1860. 643). Beim Er- von Zn mit Zinnober oder Schwefelkalium (Berzelius). In Zustande wird die Verbindung erhalten: durch Einwirkung von f Dämpfe von $ZnCl_2$ (Durocher, C. r. 32. 823; J. 1851. 17; uch Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367); durch Erhitzen von em ZnS im H-Strom (Deville und Troost, C. r. 52. 920); Zusammenschmelzen von $ZnSO_4$, $CaFl_2$ und BaS (Deville und ; l. c.); beim Auflösen von ZnS (amorph) in heissem Schwefel- toffwasser unter hohem Druck (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129; . 317); man glüht ZnO oder Zinksilikat in S-Dampf (Sidot, . 188); durch Sublimation von Zinkblende in einer Atm. von SO_2 C. r. 63. 188); durch Zusammenpressen von Zn und S (Spring,

B. 1883. 1000); beim Erhitzen mit NH_4Cl (Lorenz, B. 1891. 1501); Darstellung von phosphorescirendem ZnS vergl. Henry (C. r. 115. 505), Sidot (J. 1866. 3); Henry (D.R.P. Nr. 66605).

Eigenschaften. In amorphem Zustand weisse bis gelbliche Masse, kryst. bisweilen farblos und durchsichtig, bei sehr hoher T. schmelzend, bei Weissglut nicht sublimirbar (Deville, Troost l. c.), bildet bei starker Weissglut mit Kohle Schwefelkohlenstoff und Zn (Berthier l. c.), an der Luft erh. unter Entwickelung von SO_2 $ZnSO_4$, liefert mit KNO_3 geschmolzen ebenfalls $ZnSO_4$. H_2SO_4 zerlegt die Verbindung theilweise beim Abdampfen, in HNO_3 unter Abscheidung von S, in erw. konz. HCl unter Entwickelung von H_2S lösl. Wasserdampf bildet in der Weissglut unter Entwickelung von H_2S ZnO (Regnault, A. ch. 62. 380). Mit Na_2CO_3 geschmolzen, erhält man ein Gemenge von Na_2S, ZnO und ZnS (Berthier, A. ch. 33. 167). In fein vertheiltem Zustande mit konz. KOH längere Zeit digerirt, und unter Einleiten von Cl bis zur Sättigung der Flüss. lösl. (Rivot, Bendaut und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). Ueber Lichtempfindlichkeit vergl. Cawley (Ch. N. 63. 88). ZnS ist dimorph, natürlich vorkommend rhombisch, tetraëdrisch, hemiëdrisch (tesseral) (Sadebeck, Z. d. deutsch. geolog. Ges. 20. 620; 24. 179) oder hexagonal (Breithaupt, B. H. Z. 21. 98; 22. 25; J. M. 1862. 43; Friedel, C. r. 52. 983; J. 1861. 971; C. r. 62. 1001; J. 1866. 4). SG. der Blenden 6,3 bis 6,35, des künstlichen ZnS 3,5. Härte 3. Bildungswärme +43,0 (Berthelot). Dissociation bei 300° (vergl. Morse und White jr., Am. 11. 348; B. 1889c. 536).

Anwendung. In der Malerei (Steingelb), zur Darstellung von Zn-Salzen, als Indikator bei der Titration etc.

$ZnS + H_2O$ bildet sich bei langsamer Einwirkung von H_2S auf eine durch H_2S schon zum Theil gefällte Lsg. von $ZnSO_4$ und Trocknen des Niederschlages bei 37,5° (Schindler, Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 19; Graham-Otto 5. Aufl. 2; 3. 803; Frémy, Encyclop. chim. 3. 64). Gelbe rhombische Blättchen (Schindler l. c.).

$2ZnS + H_2O$ wird erhalten durch Fällen einer Zn-Lsg. mit H_2S und Trocknen des Niederschlages bei 100° (Geiger und Reimann, Mag. Pharm. 31. 178; Wackenroder, N. Br. Arch. 16. 133). Weisses Pulver, das beim Glühen ZnS, ZnO und H_2S liefert. In verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3 leicht, in konz. Essigsäure etwas lösl. (Wackenroder l. c.).

$3ZnS + 2H_2O$ entsteht durch Behandlung einer Zn-Lsg. mit Schwefelammonium und Trocknen bei gewöhnlicher T. über H_2SO_4 (Wackenroder l. c.; Souchay, Fr. 7. 78; Wagner, D. 197. 334; J. 1870. 349).

$4ZnS + H_2O$. Man erh. $3ZnS + 2H_2O$ auf 150° (Geiger und Reimann, Mag. Pharm. 31. 178; Souchay, Fr. 7. 78).

$ZnS + xH_2O$ bildet sich bei Einwirkung von H_2S auf lufttrockenes $Zn(OH)_2$ (Wagner, D. 197. 334; J. 1870. 349). Entwickelt noch nach 3 Monaten H_2S, ohne dass die CO_2 der Luft dies veranlasst (Wagner).

Zinksulfhydrat. $ZnS.H_2S$ (?) (v. Zotta, M. 10. 807; B. 1890 c. 10; rthelot, A. ch. [5] 4. 201; Thomsen, B. 1878. 2044).

Zinksulfidphosphorsulfid ZnP_3S_2. ZnS wird in einem Kugelrohr ; Phosphorsulfid P_2S übergossen und im H-Strom vorsichtig bis · Verflüchtigung des überschüssigen P_2S erh. (Berzelius l. c.). iön mennigrothes Pulver, zerfällt beim Destilliren in P_2S und ZnS, :ht entzündlich, bildet bis zum Glühen erh. metaphosphorsaures Zn, HCl unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von Phosphorfid lösl. (Berzelius l. c.).

Zinkoxysulfide. $ZnS.ZnO$ entsteht beim Glühen von trockenem SO_4 im H-Strom als gelbes Pulver, in HCl unter Entwickelung ı H_2S lösl. (Rammelsberg, P. A. 64. 188; Arfvedson, P. A. 59).

4ZnS.ZnO, natürlich als Voltzin vorkommend (Fournet, P. A. . 62; Vogel, J. 1853. 786); dieselbe Verbindung wurde im Ofenıch in Freiberg gefunden (Breithaupt, J. pr. 16. 177; Kersten, hw. 57. 186; A. Min. [3] 111. 519).

Zinkpentasulfid ZnS_5. Man fällt ein neutrales Zn-Salz mit Kaliumntasulfid. Weiss, nach dem Trocknen über H_2SO_4 gelb, an der Luft h., zerfällt es in ZnS und S. In Säuren unter Entwickelung von H_2S d Abscheidung von S lösl. (Schiff, A. 115. 74; J. 1860. 84).

Zinksulfokarbonat, Schwefelzinkschwefelkohlenstoff (?) entıt beim Behandeln von Zn-Salzen mit Schwefelkohlenstoffschwefel:ium (Berzelius, A. 46. 150; Trans. de l'Ac. roy. de Stockholm 5. II). Gelbweisser Niederschlag (Berzelius l. c.).

Zinkthiosulfat, Zinkhyposulfit $ZnS_2O_3 + xH_2O$ (?) bildet sich n Behandeln von $ZnSO_4$ mit Baryumthiosulfat (Rammelsberg, P. 56. 305); beim Einleiten von SO_2 in frisch gefälltes und in H_2O endirtes ZnS (Rammelsberg l. c.); durch Auflösen von Zn in seriger SO_2 (Muspratt, A. 50. 259; Mitscherlich, P. A. 8. 442; hler, Berzelius Jahresb. 15. 155; Koene, P. A. 63. 245, 432; ırcroy und Vauquelin, Fourcroy Système 5. 380); durch Digestion schwefligsaurer Zn-Lsg. mit S im verschlossenen Gefäss (Berzes). Zerfliessliche Masse, die sich sehr leicht zersetzt; in H_2O sehr l., wird aus dieser Lsg. durch Ae. als Oel wieder abgeschieden rdos und Gélis, C. r. 16. 1070).

Zinkthiosulfatammoniak $ZnS_2O_3.2NH_3$ wird beim Behandeln von S_2O_3-Lsg. mit NH_3 und Fällen mit Alk. erhalten (Rammelsberg, A. 56. 62). Weisse Nadeln, die von H_2O zersetzt werden (Rammelsg, Fordos und Gélis, A. [3] 8. 349).

Zinkdithionat $ZnS_2O_6 + 6H_2O$ aus $ZnSO_4$ und Baryumdithionat. tbeständige Kryst., von herbem Geschmack, hinterlassen nach dem hen $ZnSO_4$, in H_2O llösl. (Heeren, P. A. 7. 183).

Zinkdithionatammoniak $ZnS_2O_6.4NH_3$. Man sättigt NH_3-Flüss. unter wärmen mit ZnS_2O_6 (Rammelsberg, P. A. 58. 297). Kleine, rch H_2O zersetzliche Säulen (Rammelsberg l. c.).

Zinktrithionat ZnS_3O_6 (?) bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von Zinkthiosulfat in H_2O. Sehr leicht in SO_2, S, ZnS und $ZnSO_4$ zerfallend (Fordos und Gélis, C. r. **16.** 1070).

Zinktetrathionat ZnS_4O_6 (?) (Fordos und Gélis l. c.).

Zinkpentathionat ZnS_5O_6 (?) entsteht beim Auflösen von Zn in wässeriger SO_2 (Risler-Beunat, P. A. **116.** 470; J. **1862.** 60).

Zinksulfit $ZnSO_3 + 2H_2O$ entsteht beim Auflösen von ZnO in wässeriger SO_2 (Fourcroy und Vauquelin, Fourcroy Système 5. 380). Man bringt Zinksulfat und Natriumsulfit in molekularem Verhältnisse in Form konz. Lsgn. in der Kälte zusammen (K. Seubert, P. A. **1891.** 229, 316; vergl. Denigès, Bl. **1892.** 569; technische Darstellung West und Clemons, D.R.P. Nr. 63085. Perlmutterglänzende, monokline Kryst. von stechendem Geschmack, die sich über 200° in SO_2, S und ZnO zersetzen, in H_2O wenig, in Alk. und Ae. nicht, in wässeriger SO_2 llösl.; beim Kochen der Lsg. fällt ein noch schwerer lösl. basisches Salz aus (Vogel, J. pr. **29.** 280; Berthier, A. ch. [3] **7.** 82; Fordos und Gélis, A. ch. [3] **8.** 349; Rammelsberg, P. A. **67.** 246; Muspratt, A. 50. 259; Ueber Krystallformen: Marignac, A. Min. [5] **12.** 1; J. **1857.** 119). Nach Rammelsberg besitzt das Salz die Zusammensetzung: $2ZnSO_3 + 5H_2O$. Dient als antiseptisches Mittel und zu elektrolytischer Darstellung von Zn (Lange und Kosmann, D.R.P. Nr. 55861).

$\mathbf{2ZnSO_3 + 5H_2O}$ wird durch Mischen einer kalten Lsg. von 100 g $ZnSO_4$ in 400 ccm H_2O, dem 2 ccm Essigsäure zugefügt sind, mit einer kalten Lsg. von 100 g neutralem Natriumsulfit in 400 ccm H_2O erhalten. Klinorhombische Prismen (Denigès, Bl. [3] 7. 569).

Zinksulfitammoniak $ZnSO_3.NH_3$ entsteht beim Lösen von $ZnSO_3$ in NH_3-Flüss. und Eindampfen bei gelinder Wärme (Rammelsberg, P. A. 67. 255). Durch H_2O zersetzbare Krystallkrusten (Rammelsberg l. c.).

Basische Zinksulfite. $\mathbf{ZnSO_3.Zn(OH)_2 + H_2O}$ wird beim Zusammengiessen heisser konz. (normaler) Lsg. von Zinksulfat und Natriumsulfit erhalten (Seubert l. c.).

$\mathbf{2ZnSO_3.3Zn(OH)_2}$ bildet sich beim Zusammenbringen von $ZnSO_4$ und Natriumsulfit in zehntelnormaler Lsg. bei mittlerer T. oder in der Wärme; durch Erhitzen von verd. Zinksulfitlsg. oder beim Verdünnen konz. mit viel H_2O (Seubert l. c.). Voluminöser Niederschlag.

Zinksulfat.

$ZnSO_4$; MG. 160,7; 100 Thle. enthalten 50,31 ZnO, 49,69 SO_3.

Vorkommen. Als Zinkosit (Breithaupt, B. H. Z. [2] **6.** **100**).

Darstellung. Durch mässiges Erhitzen der wasserhaltigen Zinksulfate. Weisse zerreibliche Masse von säuerlichem Geschmack, liefert bei Weissglut SO_3, SO_2, O und ZnO (Deville und Debray,

. r. 51. 822; J. 1860. 53); mit Kohle schwach geglüht SO_2, ZnO
ıd Spuren von Zn und ZnS, mit Kohle in einer Porzellanretorte stark
.s zur Weissglut erh. SO_2 und ZnS (Gay-Lussac, A. ch. 63. 432;
. pr. 11. 65); durch H und durch Erhitzen in trockenem NH_3
ird es zu Zinkoxysulfid ZnS.ZnO reduzirt (Arfvedson, P. A. 1. 59;
.odgkinson und French, Ch. N. 66. 223), entwickelt mit S ge-
.engt und geglüht SO_2 unter Bildung von ZnS (Gay-Lussac l. c.).
ieht an der Luft 7 Mol. H_2O an und nimmt, direkt nach dem Glühen
it H_2O befeuchtet, dasselbe unter Erwärmung auf. SG. 3,4. Bildungs-
ärme +228,8° (Berthelot).

$ZnSO_4 + H_2O$ wird durch Trocknen von $ZnSO_4 + 7H_2O$ bei 100°
ler im Vakuum über H_2SO_4 bei 20° erhalten (Schindler, Mag. Pharm.
l. 181; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 23). Kryst., die sämmtliches H_2O
ıter gleichzeitiger Verflüchtigung von SO_3 erst bei 238° (unkorr.) ver-
ɜren (Graham, Thomsen, A. Phil. 26. 364; Schindler l. c.;
d. Zoorn, Berzelius J. 15. 179; Mitscherlich, Marignac, Rech.
ır l. f. crist. Genf 1855; J. 1855. 389).

$ZnSO_4 + 2H_2O$ entsteht beim Erwärmen von $ZnSO_4 + 7H_2O$ auf
)° oder beim Eindampfen einer mit H_2SO_4 übersättigten Lsg. des ge-
ınnten Salzes bei 100° (Schindler l. c.; Kühn, Schw. 60. 337).
.an kocht $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit absolutem Alk. (Kühn l. c.). Wasser-
elle Kryst. (Kühn, Marignac, Mitscherlich).

$(ZnSO_4)_2 + 7H_2O$. Man lässt eine konz., etwas H_2SO_4 enthaltende
ısg. von $ZnSO_4 + 7H_2O$ bei 0° kryst. (Anthon, J. pr. 10. 352;
ıane, A. ch. 72. 367). Undurchsichtige, luftbeständige Rhomboëder
Anthon, Kane l. c.).

$ZnSO_4 + 5H_2O$. Entsteht beim Verdampfen einer Lsg. von $ZnSO_4$
- $7H_2O$ bei 40 bis 50° (Schindler l. c.), oder bei langsamem Ab-
ühlen einer solchen Lsg. auf 35° (Pierre, A. ch. [3] 16. 242).
ırch Kochen von $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit Alk. vom SG. 0,856 (Kühn
c.). Krystallin. Masse von fettglänzendem Bruch (Pierre, Kühn).

$ZnSO_4 + 6H_2O$ entsteht beim Krystallisiren der wässerigen Lsg.
. $ZnSO_4 + 7H_2O$ bei 50 bis 55° (Marignac, Schw. 60. 337); nach
tscherlich bei 30° oder beim Erwärmen von $ZnSO_4 + 7H_2O$ über
' (Mitscherlich, P. A. 8. 427; Haidinger, P. A. 6. 191). Mono-
ıe Kryst. (Marignac, Rech. sur l. f. cryst. 1855. 48; J. 1855. 389).
ragonale Kryst. entstehen, wenn man in die übersättigte Lsg. des
zes einen Kryst. von $NiSO_4 + 7aq$ bringt (Lecoq de Boisbaudran,
[2] 8. 3).

$ZnSO_4 + 7H_2O$, Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Ga-
ɛenstein, Kupferrauch. MG. 286,42 mit 28,23 ZnO, 27,88 SO_3
. 43,89 H_2O. Vorkommen. Findet sich als Goslarit (Laden-
g, Handwörterbuch; J. Ch. 9. 961). Darstellung. Durch Lösen
Zn oder von ZnO in H_2SO_4 (Cadet, Taschenbuch 1782. 26). Ueber
Darstellung des chemisch reinen Salzes vergl. Veltzmann (Berzelius
ıresb. 29. 1, 59; Schindler, Mag. Pharm. 26. 74; Bonnet, A. 9.
; Dulk, Berl. Jahresb. 24. 2, 74; Horst, Br. Arch. 7. 75;
ıelin-Kraut 6. Aufl. 3. 6 bis 7). In der Technik durch gelindes
sten von Zinkblenden, Auslaugen und Abdampfen der Laugen bis
r beginnenden Krystallisation (Borre, J. Chim. méd. [4] 5. 454;
.uspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1339; W. J. 1876. [illegible]

Rammelsberger, Hüttenprozess Clausthal 1861; B. H. Z. 1853/54. 283; Bräuning, Preuss. Z. B. H. S. 26. 145; Quirin, Naumann, Die Extraktion, Schemnitz 1863). Rhombische, farblose Kryst., mit $MgSO_4$ isomorph (Brooke, A. phil. 22. 437). Bei Darstellung von Doppelsalzen, die es besonders mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet, ändert es nicht selten die Krystallform, z. B. scheiden sich aus einer ges. Lsg. bei Gegenwart von Eisensulfat monokline Kryst. aus (Lecoq de Boisbaudran, Bl. [2] 8. 3; J. 1867. 162; Rammelsberg, P. A. 91. 321; Lefort und Nicklès, A. ch. [3] 23. 95; v. Hauer, P. A. 125. 635; J. 1865. 271; Grailich, Wien. Akad.-Ber. 27. 172; Weltzien, A. 91. 293; Vohl, A. 94. 73; Schiff, A. 107. 64; Schäuffele, J. Ph. [3] 17. 268; 21. 81). SG. 2,036 (Filhol), 1,953 (Schiff), 1,957 (Buignet). Das Salz reagirt sauer, schmeckt widrig, herb und wirkt brechenerregend; die Kryst. verwittern schwach an der Luft, verlieren bei 100° 6 Mol. H_2O und bei gelindem Glühen das letzte Mol. (v. d. Zoorn. Ed. Phil. J. 17. 408; Kühn, Schw. 60. 336; Graham, Ed. Phil. J. 17. 422; Pierre, A. ch. [3] 16. 241). In H_2O llösl.

100 Thle. lösen nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 467) bei:

Grad	$ZnSO_4$	$ZnSO_4+7H_2O$	Grad	$ZnSO_4$	$ZnSO_4+7H_2O$
0°	43,02	115,22	60	74,20	313,48
10	48,36	138,21	70	79,25	369,36
20	53,13	161,49	80	84,60	442,62
30	58,40	190,90	90	89,78	533,02
40	63,52	224,05	100	95,08	653,59
50	68,75	263,84			

SG. der Lsgn. nach Gerlach (Fr. 8. 260) und Schiff (A. 110. 71)

$ZnSO_4+7H_2O$ %	SG. bei 15° (Gerlach)	SG. bei 20,5° (Schiff)	$ZnSO_4+7H_2O$ %	SG. bei 15° (Gerlach)	SG. bei 20,5° (Schiff)
5	1,0288	1,0289	35	1,2315	1.2285
10	1,0593	1,0588	40	1,2709	1,2674
15	1,0905	1,0899	45	1,3100	1.3083
20	1,1236	1,1222	50	1,3532	1,3511
25	1,1574	1,1560	55	1,3986	1,3964
30	1,1933	1.1914	60	1,4451	1,4439

In üblicher Weise (Baumwollpfropfen!) lassen sich übersättigte Lsgn. herstellen, aus welchen nach Schröder (A. 109. 45; J. 1858. 50) eine in H_2O leichter lösl. Modifikation von $ZnSO_4 + 7H_2O$ auskryst. soll. In Alk. wlösl. 100 Thle. einer ges. Lsg. in Weingeist von 40° enthalten 3,48 Thle. $ZnSO_4 + 7H_2O$ (Schiff, J. 1861. 87).

Anwendung. In der Kattundruckerei, zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure, Zinkfarben, zum Konserviren von Holz und Häuten, in der Papierfabrikation, zur Erzeugung von Eisglas, als feuerfester Anstrich, als Arzneimittel etc. (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1349).

Zinkkaliumsulfat $ZnSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O = \begin{smallmatrix} SO_4 < K \\ SO_4 > Zn \\ SO_4 < K \end{smallmatrix} + 6H_2O$ wird im Verdunsten eines konz. Lösungsgemisches beider Salze erhalten [G]raham, Phil. Mag. 18. 417). Monokline Kryst., isomorph mit dem [en]tsprechenden Mg-Salz (Rammelsberg, Krystallogr. Ch. 1855. 243; [Br]eschemacher, Kastn. 13. 197). SG. 2,153. In 5 Thln. kaltem H_2O [lö]sl. (Buchholz, N. J. Ph. 9. 2; J. 1866. 222); zeigen saure Reaktion, [ve]rlieren im Vakuum schon bei 25,5° 5 Mol. H_2O, das letzte jedoch [er]st bei 121° (Graham, vergl. Gmelin-Kraut 1875. 3. 45; Tobler, [A]. 95. 193; J. 1855. 309). Optische Eigenschaften Murmann und [R]otter (A. W. 24). Löslichkeit Tobler (A. 95. 193). 100 Thle. H_2O lösen bei

0	10	15	25	36	45	50	58	65	70°
12,6	18,7	22,5	28,8	39,9	51,2	54,0	67,6	81,3	87,9

Zinknatriumsulfat $ZnSO_4.Na_2SO_4 + 4H_2O$ wird beim Verdunsten [ei]ner Lsg. von $ZnSO_4$ und $NaHSO_4$ neben H_2SO_4 erhalten (Graham, [Ph]il. Mag. 18. 417). Beim Verdunsten einer ges. Lsg. von $ZnSO_4$ und [Na]$_2SO_4$ bei gewöhnlicher T. (Karsten, Schrift d. Berl. Akad. 1841; [Bu]chholz, A. Ph. [2] 127. 66; J. 1866. 222). Monokline Kryst., die [be]im Erhitzen das H_2O verlieren, bei beginnender Glühhitze schmelzen [und] an feuchter Luft zerfliessen (Graham l. c.; Miller, Phil. Mag. 31. 540; J. 1847/48. 435).

Zinkammoniumsulfat $ZnSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ entsteht beim [Ver]dunsten einer Lsg. von $ZnSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Tobler, A. 95. [19]3; J. 1855. 310). Monokline, wasserhelle Kryst. vom SG. 1,910, [in] H_2O lösl. (Marignac, A. Min. [5] 12. 1; J. 1857. 218; Sénarmont, A. ch. [3] 33. 391; J. 1851. 166; Pierre, A. ch. [3] 16. [...]; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 39; Murmann und Rotter, [A.] W. 34). 100 Thle. H_2O lösen bei

0	10	13	15	20	30	45	60	75	85°
7,3	8,8	10,0	12,5	12,6	16,5	21,7	29,7	37,8	46,2

Zinksulfatammoniak $ZnSO_4.2NH_3 + H_2O$. Man leitet durch eine [war]m ges. $ZnSO_4$-Lsg. NH_3, bis der im Anfang entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und lässt erkalten (Kane, A. ch. 72. [...]; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 39).

$ZnSO_4.4NH_3 + 4H_2O$ bildet sich aus der Lsg. von $ZnSO_4.2NH_3$ [+] H_2O beim Verdunsten bei gewöhnlicher T. (Kane l. c.). Durch[sic]htige Kryst., die beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen [Zn]$SO_4.2NH_3 + H_2O$ liefern (Kane l. c.).

$4ZnSO_4.4NH_3 + 4H_2O$ wird erhalten beim Uebersättigen einer [sie]denden Lsg. von $ZnSO_4$ mit NH_3 und darauffolgenden Entfernen [de]s NH_3 durch längeres Kochen (Schindler, Rep. 31. 20; Mag. Pharm. [...] 57).

$ZnSO_4.5NH_3$. Man leitet NH[...]; 100 Thle. [Zn]SO_4 absorbiren 51,22 Thle. NH[...]. Weisses [P]ulver, wird durch H_2O unter A[...]etzt.

Zinkmagnesiumsulfat $ZnSO_4.MgSO_4 + 14H_2O$ kryst. aus einer Lsg. von $ZnSO_4$ und $MgSO_4$ unter 35° (Pierre, A. ch. [3] **16.** 244).

$3ZnSO_4.5MgSO_4 + 56H_2O$ (Schiff, A. **107.** 64; J. **1858.** 308).

Zinkmagnesiumkaliumsulfat $ZnSO_4.MgSO_4.2K_2SO_4 + 12H_2O$ (Schiff, A. **107.** 64; J. **1858.** 308).

Zinkmagnesiumammoniumsulfat $ZnSO_4.MgSO_4.2(NH_4)_2SO_4 + 12H_2O$ (Schiff l. c.).

Zinkmagnesiumkaliumammoniumsulfate. $ZnSO_4.MgSO.K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4 + 12H_2O$ (Schiff l. c.).

$ZnSO_4.2MgSO_4.2K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4 + 18H_2O$ (?) (Schiff l. c.).

$2ZnSO_4.3MgSO_4.3K_2SO_4.2(NH_4)_2SO_4 + 30H_2O$ (Schiff l. c.).

Saures Zinksulfat $Zn(HSO_4)_2 + 8H_2O$ wurde aus einer sauren $ZnSO_4$-Lsg. zufällig erhalten (v. Kobell, J. pr. **28.** 492). Monokline Kryst., die beim Schmelzen H_2O und SO_3 entwickeln. Schwer lösl. in kaltem, leicht in heissem H_2O (v. Kobell l. c.).

Basische Zinksulfate. $ZnSO_4.7ZnO + 2H_2O$ bildet sich beim Behandeln einer konz. Lsg.von $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit ZnO und starkem Verdünnen mit H_2O (Schindler, Mag. Pharm. **31.** 181). Sehr leichter, lockerer Niederschlag, der kein CO_2 absorbirt, zerfällt bei gelindem Glühen in ZnO und $ZnSO_4$. In H_2O unlösl. (Schindler l. c.).

$ZnSO_4.5ZnO + 10H_2O$ wird durch Behandlung von $ZnSO_4.2NH_3 + H_2O$ oder $ZnSO_4.2NH_3$ mit H_2O erhalten (Kane, A. ch. **72.** 310). Weisses Pulver, das beim Erhitzen 24,12% H_2O verliert (Kane l. c.).

$ZnSO_4.3ZnO + 2H_2O$. Man fällt $ZnSO_4 + 7H_2O$-Lsg. mit einer nicht hinreichenden Menge KOH oder kocht die gleiche Lsg. mit Zn oder ZnO. Man zersetzt $ZnSO_4$ theilweise durch Glühen und zieht mit kochendem H_2O aus (A. Vogel, J. pr. **29.** 282; Kühn, Schw. **60.** 337). Weisse, glänzende, undurchsichtige Schuppen, die luftbeständig sind und bei gelindem Glühen in ZnO und $ZnSO_4$ zerfallen. In H_2O wenig, llösl. in kochender $ZnSO_4$-Lsg. (Kühn l. c.; Schindler, Mag. Pharm. 31. 180).

$ZnSO_4.3ZnO + 3H_2O$ oder $ZnSO_4.3Zn(OH)_2$ bildet sich beim Behandeln von $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit NaOH bei 192 bis 218° (Thugutt, Z. f. anorg. Ch. 1892. II. 150).

$ZnSO_4.3ZnO + 10H_2O$. Man behandelt eine $ZnSO_4$-Lsg. längere Zeit mit Zn (Schindler, Mag. Pharm. **31.** 182). Lange, zarte Nadeln (Schindler l. c.).

Zweifach-basisches Salz (?) wird nach Gmelin-Kraut (6. Aufl. 3. 22) beim längeren Behandeln von $ZnSO_4$-Lsg. mit Zn oder ZnO erhalten, ferner wenn man aus der einen Hälfte einer konz. $ZnSO_4$-Lsg. ZnO fällt und mit der andern Hälfte der Lsg. zusammenbringt.

Zink und Stickstoff.

Zinknitrid Zn_3N_2. Man erh. Zinkamid zur dunklen Rothglut (Frankland, Phil. Mag. [4] 15. 149; J. **1857.** 418). Graues Pulver, das durch H_2O mit grosser Heftigkeit zersetzt wird (Frankland l. c.).

nitrit $Zn(NO_2)_2 + 3H_2O$. Man fällt eine Lsg. von $ZnSO_4$ mit rit und verdunstet das Filtr. im Vakuum (Lang, Sv. Vetensk. ıdl. 1860; J. **1862**. 99). Zerfliessliche, undeutliche Kryst., 0° Stickoxyd entwickeln (Lang l. c.).

kaliumnitrit $Zn(NO_2)_2 . 2KNO_2 + H_2O$ scheidet sich aus dem misch beider Salze aus (Lang, Sv. Vetensk. Akad. Hdl. 1860; .01). Kurze, gelbe, zerfliessliche Prismen, die sich leicht zer- ng l. c.).

ches Zinknitrit $Zn(NO_2)_2ZnO$. Man verdunstet eine Lsg. von $+ 3H_2O$ bei gewöhnlichem Luftdruck und behandelt mit H_2O A. **125**. 334; J. **1863**. 162). Weisse Blättchen (Hampe im Lösen von Zn in HNO_3 oder durch Behandeln einer Lsg. itrat in NH_3 mit Zn bildet sich ebenfalls Zinknitrit (Vogel :hauer, N. J. Ph. **11**. 187; J. **1859**. 196).

nitrat $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$; MG. 296,42; mit 27,27 ZnO, 36,37 36,36 H_2O. Entsteht beim Lösen von Zn in HNO_3 (Gmelin- . Aufl. 3. 34; Frémy, Encyclop. chim. 3. 72). Wasser- seitige Säulen, die auf Kohle mit rother Flamme verpuffen :r Luft zerfliessen. S. 36,4°. Sied. 131° (Ordway, Sill. 7. 14; J. **1859**. 113). Verliert bei 100° H_2O und darüber HNO_3. In H_2O und Alk. llösl. (Pierre, A. ch. [3] **16**. 227; l Reischauer l. c.; Graham, A. **29**. 17; Millon, C. r. **14**. elin-Kraut 6. Aufl. 3. 35; Schindler, Mag. Pharm. **31**. 43). SG. der Lsgn. bei 17,5° (Franz, J. pr. [2] **5**. 274):

10	15	20	25	30	35	40	45	50%
968	1,1476	1.2024	1,2640	1,3268	1,3906	1.4572	1,5258	1,5984

rendung. Zur Prüfung der Gläser, ob dieselben an der · oder weniger leicht erblinden (Muspratt, Techn. Chem. 1352).

che Zinknitrate. $2Zn(NO_3)_2 . 7ZnO$ bildet sich beim Erwärmen len Salzes auf 100°, zersetzt sich mit H_2O in neutrales Salz (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. **11**. 137; J. **1859**. 196).

$O_3)_2 . 2ZnO$. Man erh. das Salz $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$, bis sal- ıre zu entweichen beginnt. Wird durch H_2O zersetzt (Ditte, 18. 325).

$O_3)_2 . 3ZnO + 2H_2O$ entsteht durch Erhitzen des neutralen s die geschmolzene Masse trübe geworden, Behandeln nach lten mit H_2O und Digeriren mit einer Lsg. des neutralen hindler l. c.).

$O_3)_2 . 3ZnO + 3H_2O$. Darstellung Gerhardt (J. Ph. [3] **12**. 61). ige Kryst.

$O_3)_2 . 4ZnO + 5H_2O$. Man kocht Zn mit einer Lsg. von dampft ein bis zur Syrupkonsistenz und behandelt mit kaltem reil, Bl. [3] **7**. 553); feine Nadeln.

$O_3)_2 . 4ZnO + 6H_2O$ wird erhalten durch Erhitzen des neutralen ıit 6 Mol. H_2O im Rohre auf 100 bis 350° unter Zusatz von feine Nadeln (Rousseau und Tite, C. r. **114**. 1184; Werner, t, C. r. **114**. 1254).

$Zn(NO_3)_2.5ZnO + 4H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Zn a eine Lsg. des neutralen Salzes (Bertels l. c.).

$Zn(NO_3)_2.5ZnO + 7H_2O$ (Ribau, C. r. **114**. 1357).

$Zn(NO_3)_2.5ZnO + 8H_2O$ (Ribau l. c.).

$Zn(NO_3)_2.7ZnO + 2H_2O$. Man erh. das neutrale Salz, bis es be nahe fest geworden (Grouvelle, A. ch. **19**. 137; Schindler l. c.).

$Zn(NO_3)_2.7ZnO + 4H_2O$. Man fällt eine Lsg. des neutralen Salz unvollständig durch NH_3 (Grouvelle l. c.).

$Zn(NO_3)_2.ZnO + 3H_2O$ wird durch längeres Siedenlassen des ne tralen Salzes, bis es 42% H_2O verloren, erhalten (Ordway, Sill. A [2] **27**. 14; J. **1859**. 113).

$4Zn(NO_3)_2.3ZnO + 14H_2O$ wird erhalten beim Behandeln v $3Zn(NO_3)_2ZnO + 3H_2O$ mit H_2O (Bertels, J. **1874**. 274).

Zink und Phosphor.

Zinkphosphid, Phosphorzink Zn_3P_2. Man erh. fein vertheilt Zn in P-Dampf zur Rothglut (Schrötter, A. W. **1849**. 301; J. **184** 249). Durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. ZnO, 1 Thl. Pho phorsäure und 7 Thln. Kohle (Hvoslef, A. **100**. 99; J. **1856**. 284). Bei Erhitzen eines Gemenges von 2 $MgHPO_4$, 2 ZnS und 7 Kohle auf Weis glut (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. **1866**. 220). Man erh. Zn i H-Strom, bis es zu dest. beginnt, und leitet dann mit H P-Dam darüber (Vigier, Bl. **1861**. 5; J. **1849**. 249; Emmerling, B. **1879**. 152 Gut ausgebildete, wismuthglänzende Säulen vom SG. 4,76 (Hvosl l. c., Renault, Berzelius). Wird durch Erhitzen mit PbS in Zn Pb und P zerlegt, in verd. Säuren unter Entwickelung von Phospho wasserstoff lösl. (Renault l. c.). Wird in der Heilkunde benutzt (Ph. **1868**. 32).

ZnP bildet sich als Nebenprodukt zuweilen bei der Darstellun von Zn_3P_2 (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. **1866**. 220). Glänzend luftbeständige Nadeln (Renault l. c.).

Zn_3P_4 wird erhalten beim Behandeln von Zinkoxyphosphür (s. unte mit HCl. Rother Rückstand (Renault l. c.).

ZnP_2 entsteht beim Erhitzen von Natriumhexametaphosph $Na_6P_6O_{18}$ mit fein vertheiltem Zn und Auskochen mit HCl (Hvoslef A. **100**. 99; J. **1856**. 284). Man erh. $ZnCl_2$ mit Phosphorbaryum od glüht ZnO in Phosphorwasserstoff (H. Rose, P. A. **24**. 318). Grau metallglänzende Blättchen, die beim Erhitzen P verlieren und dur HCl nicht angegriffen werden (Hvosleff l. c.).

ZnP_4 wird beim Auflösen von Zn_3P_2 in verd. HCl als Rückstan erhalten (Renault l. c.). Gelbes, amorphes, sehr leicht entzündlich Pulver (Renault).

Ueber weitere Bildungen von Phosphorzink vergl. Landgreb (Schw. 53. 460), Frommer (J. pr. **34**. 242), Wöhler (A. **31**. 236 Gmelin-Kraut 1875. 3. 12).

Zinkhydrophosphid, Phosphorwasserstoffzink, Dizinkophos phid $Zn_2H_2P_2$ bildet sich beim Einleiten von trockenem Phosphorwasse

stoff in eine stark abgekühlte ätherische Lsg. von Zinkäthyl (Drechsler und Finckenstein, B. 4. 352). Weisser, pulveriger Niederschlag, der beim geringsten Erhitzen, sowie beim Lösen in H_2O zersetzt wird.

Zinkoxyphosphür ZnP_2O (?). Man erh. ZnS mit Phosphaten und Kohle. Entsteht auch beim Ueberleiten von P-Dampf über rothglühendes Zn oder ZnO; bei Sublimation von Zn_3P_2 (Renault, A. ch. [4] 9. 162; J. 1866. 220). Orangefarbene bis zinnoberrothe Nadeln (Renault, vergl. Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 14).

Zinkhypophosphit $Zn(H_2PO_2)_2 + H_2O$. Man löst Zn in erw. unterphosphoriger Säure und dampft ein (H. Rose, P. A. 11. 92; Würtz, A. ch. [3] 16. 195). Luftbeständige, rhomboëdrische Kryst. (H. Rose l. c.).

$Zn(H_2PO_2)_2 + 6H_2O$ wird beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. von Zn in unterphosphoriger Säure (Würtz, A. ch. [3] 16. 195; A. 58. 53) erhalten. Reguläre Octaëder, die schnell verwittern (Würtz l. c.).

Zinkphosphit $ZnHPO_3$ entsteht durch Fällen einer $ZnSO_4$-Lsg. mit durch NH_3 neutralisirtem Phosphortrichlorid und freiwilliges Verdunsten (H. Rose). Man sättigt eine Lsg. von Phosphortrichlorid in H_2O fast ganz mit ZnO oder fügt Zinkacetat hinzu, neutralisirt mit Na_2CO_3 und überlässt der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg, P. A. 132. 481).

$2ZnHPO_3 + 5H_2O$; MG. 379,24; mit 42,63 ZnO, 28,95 P_2O_3 und 28,42 H_2O. Wird dem $ZnHPO_3$ entsprechend dargestellt, nur wird die erhaltene Lsg. eingedampft (Rammelsberg l. c.). Krystallischer Niederschlag, der bei 250 bis 280° alles H_2O verliert, beim Glühen H entwickelt und ein Gemenge von ZnP und pyrophosphorsaurem Zink hinterlässt. In kaltem H_2O leichter als in warmem lösl. (Rammelsberg l. c.).

Aus der ges. Lsg. des Zinkphosphats erhält man beim freiwilligen Verdunsten ausser dem wasserfreien noch folgende Salze:

$Zn_2H_3P_3O_8 + 2H_2O$,
$Zn_3H_5P_5O_{13} + 3H_2O$ und
$Zn_2H_9P_5O_{14} + H_2O$. Sie schmelzen bei 200° und entwickeln bei 300° Phosphorwasserstoff (Rammelsberg. P. A. 132. 498; H. Rose, P. A. 9. 29; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 15).

Zinkorthophosphat $Zn_3(PO_4)_2$ wird beim Auflösen von neutralem Zinkphosphat in überschüssigem, kochendem $ZnCl_2$ (de Schulten, Bl. [3] 2. 300; B. 1889 c. 728) erhalten. Prismen vom SG. 3,998 bei 15°, schmelzen bei starker Rothglut (de Schulten l. c.).

$Zn_3P_2O_8 + 4H_2O$ kommt als Hopeït vor (Brewster). Zur Darstellung behandelt man Zinkkarbonat mit wässeriger Phosphorsäure (Debray, A. ch. [3] 61. 419; J. 1860. 72) oder man fällt eine Zn-Lsg. mit zweidrittelgesättigtem phosphorsaurem Alkali (Schindler, Mag. Pharm. 26. 62; Debray, Bl. [2] 2. 14; Mitscherlich, Heintz, A. 143. 356; J. 1867. 258). Weisses Krystallpulver, das in H_2O nicht, leicht in Säuren und NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ etc. lösl. ist (vergl. auch Graham, A. 29. 23).

$Zn_3P_2O_8 + 5H_2O$ (?) bildet sich beim Fällen einer $ZnSO_4$-Lsg. mit überschüssigem Dinatriumphosphat (Skey, Ch. N. 22. 61).

$Zn_3P_2O_8 + 6H_2O$ wurde als amorphes Pulver beim Fällen des sauren Orthophosphates mit Alk. erhalten (Reinoso, C. r. **34**. 795; J. **1852**. 318).

Ein saures Salz wird durch Auflösen von Zn, Zinkkarbonat oder -phosphat in überschüssiger Phosphorsäure als gummiartige Masse erhalten (Wenzel, Gmelin-Kraut 6. Aufl. **3**. 16).

Zinknatriumphosphat $ZnNaPO_4$. Man schmilzt gleiche Theile von Natriumammoniumphosphat mit ZnO und wäscht die pulverisirte Schmelze mit kaltem H_2O aus (Scheffer, A. **145**. 53; J. **1867**. 259). Weisse, in H_2O und Essigsäure schwer, in verd. H_2SO_4 oder HCl lösl. Masse (Scheffer).

Zinkammoniumorthophosphat $Zn(NH_4)PO_4$. Man erh. eine Lsg. von $ZnSO_4$ und überschüssigem phosphorsaurem Ammonium auf ca. 80° und erw. den erhaltenen Niederschlag einige Zeit mit der darüber befindlichen Lsg. (Debray, C. r. **59**. 40; J. **1864**. 130).

$Zn(NH_4)PO_4 + H_2O$ bildet sich beim Fällen einer Lsg. von $ZnSO_4$ mit Ammoniumphosphat (Bette, A. **15**. 129; Debray l. c.; Heintz, A. **143**. 156; Ch. C. **1868**. 441). Mikroskopische, farblose, rechtwinklige Tafeln, in H_2O unlösl. (Heintz, Bette l. c.).

$ZnHPO_4.(NH_4)H_2PO_4 + H_2O$ bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von $ZnCl_2$ und Ammoniumphosphat (Debray l. c.). Kryst. (Debray).

$Zn_5(NH_4)_8(PO_4)_6ZnO$. Man löst $ZnSO_4$ und Phosphorsäure in einem grossen Ueberschuss von NH_3-Flüss. (Schweikert, A. **145**. 57; Ch. C. **1868**. 720). Mikroskopische Schuppen (Schweikert).

$Zn(NH_4)_3H(PO_4)_2.ZnO + 6H_2O$ scheidet sich aus der Lsg. von $Zn_5(NH_4)_8(PO_4)_6ZnO$ bei Winterkälte aus (Rother, A. **143**. 356; Ch. C. **1868**. 442). Undeutliche Blättchen (Rother l. c.).

Zinkpyrophosphat $Zn_2P_2O_7$. Man fällt die Lsg. eines Zn-Salzes mit Natriumpyrophosphat (Stromeyer, Schw. **58**. 129; Schwarzenberg, A. **65**. 151). Weisse, voluminöse Masse, die durch Behandeln mit wässeriger SO_2 und Kochen als schweres, weisses krystallisches Pulver erhalten werden kann; beim Glühen im H-Strom sublimirt Zn und phosphorige Säure unter Entwickelung von geringen Mengen Phosphorwasserstoff, während ein ZnO- und phosphorsäurehaltiger Rückstand bleibt (Schwarzenberg l. c.). In Säuren und Kalilauge lösl. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit H_2O auf ca. 300° entsteht saures und neutrales orthophosphorsaures Zink.

Zinkpyrophosphatammoniak $3Zn_2P_2O_7.4NH_3 + 9H_2O$. $ZnCl_2$-Lsg. wird mit so viel NH_4Cl versetzt, dass NH_3 keinen Niederschlag mehr gibt, und sodann ein Lösungsgemisch von Natriumphosphat und NH_3 zugefügt (Bette, A. **15**. 129). Lockere Flocken (Bette l. c.).

Zinkmetaphosphat bildet sich beim Verbrennen von Schwefelphosphorschwefelzink (Berzelius, A. **46**. 150).

Zinkdimetaphosphat $Zn(PO_3)_2$ entsteht beim Behandeln von ZnO mit überschüssiger Phosphorsäure, Erhitzen bis zur Rothglut und langsamem Abkühlen (Fleitmann, P. A. **78**. 350). Kryst., die nur in kochender H_2SO_4 lösl. sind (Fleitmann l. c.).

$Zn(PO_3)_2 + 4H_2O$. Man fällt $ZnCl_2$-Lsg. mit dimetaphosphorsaurem nium (Fleitmann, P. A. 78. 258). Kleine, farblose, durchsichtige Kryst., die in H_2O unlösl. sind und ihr Krystallwasser erst ginnender Rothglut verlieren (Fleitmann l. c.).
Zinknatriumtrimetaphosphat $2ZnP_2O_6 . Na_2P_2O_6$ (?). Darstellung Fleitmann und Henneberg (A. 65. 304).

Zinkmetaphosphatammoniak (?). Man behandelt eine mit NH_4Cl te $ZnSO_4$-Lsg. mit einer ammoniakalischen Lsg. von $NaPO_4$ (Bette, 126). Weisses Pulver (Bette).

Zinkthiophosphat, Zinksulfophosphat $Zn_3P_2S_8$ entsteht beim n von $ZnCl_2$ oder ZnS mit überschüssigem P_2S_5 nach: $3ZnCl_2 +$ $= Zn_3P_2S_8 + 2PSCl_3$ und $3ZnS + P_2S_5 = Zn_3P_2S_8$. Weisses, Pulver (Glatzel, Fr. 4. 186).

Zink und Arsen.

Zinkarsenid, Arsenzink Zn_3As_2 entsteht beim Vermischen von geschmolzenem Zn mit 1 Mol. As-Pulver, oder beim Zusammenzen von gleichen Mol. Zn und As (Vogel, J. pr. 6. 345). Beim en von Zn mit arseniger Säure (Bergmann; Gehlen; Mus-Techn. Ch. [3] 7. 1276; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 58). Die igung von Zn und As erfolgt unter Feuererscheinung. 100 Thle. d 100 Thle. As liefern ohne Feuererscheinung 172 Thle. sehr Legirung (Gehlen; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 58). Wird Ueberleiten von As-Dampf im H-Strom über nicht bis zum lzen erh. Zn dargestellt (Descamps, C. r. 86. 1022; J. 1878. Man unterwirft fein vertheiltes As und Zn-Staub einem Druck 00 Atm. (Spring, Belg. Akad. Bl. [3] 5. 229; B. 1883. 324; 3. 28). Octaëdrische, glänzende Kryst. (Descamps l. c.; Cooke, m. [2] 31. 191) oder büschelförmig vereinigte Nädelchen (Des- l. c.). Entwickelt mit verd. H_2SO_4 und HCl Arsenwasserstoff eiran).
Zinkarsenit $Zn_3As_2O_6$ bildet sich beim Fällen einer mit NH_3 und Cl versetzten Lsg. von $ZnSO_4$ durch eine ges. Lsg. von As_2O_3) (Bloxam, Soc. Ch. Ind. 15. 281; J. 1862. 160). Krystallin. von Perlmutterglanz (Bloxam l. c.).
Zinkarseniat $2ZnO . As_2O_5$ (Lefèvre, C. r. 110. 405; B. 1890 c. 273).
$Zn_3(AsO_4)_2$ entsteht beim Auflösen von neutralem Zinkarseniat in büssigem kochendem $ZnCl_2$ (de Schulten, Bl. [3] 2. 300; 9 c. 729).
$Zn_3(AsO_4)_2 + 3H_2O$. Man fällt $ZnSO_4$-Lsg. mit Trinatriumarseniat O_4 (Salkowski, J. pr. 104. 162; J. 1868. 234; Demel, J. 1879. Gallertartiger Niederschlag (Salkowski).
$Zn_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$ findet sich in der Natur als Köttigit in dung mit Ni oder Co $(ZnCoO_3Ni)_3As_2O_8 + 8H_2O$.
$ZnO . Zn_3(AsO_4)_2 + H_2O$ kommt natürlich als Adamin vor und ist ph mit Olivenit und Libethenit (Des Cloizeaux, Bl. [2] 5. 438; el, Bl. [2] 5. 433; J. 1866. 949).

$5ZnO.2As_2O_5 + 4H_2O$. Man fällt $ZnSO_4$-Lsg. mit zweidrittelgesättigtem arsensaurem Natrium (Salkowski l. c.). Weisses Pulver, unlösl. in H_2O, lösl. in HNO_3 und wässeriger Arsensäure.

$ZnHAsO_4 + H_2O$ entsteht durch Fällen von $ZnSO_4$-Lsg. mit arsensaurem Ammonium und 8- bis 14tägiges Digeriren bei 100° (Debray, Bl. [2] 2. 14; J. **1864**. 131). Man löst ZnO in Arsensäure (Demel, B. 1879. 1279; Salkowski, J. **1868**. 234). Kleine Tafeln, aus der letzten Mutterlauge kleine Nadeln (Demel l. c.).

Ein saures Salz wird beim Behandeln von Zn oder ZnO mit überschüssiger Arsensäure und Abdampfen in Würfeln erhalten (Berzelius, Fischer, P. A. 9. 261).

Zinkdiarseniat $2ZnO.As_2O_5 + 3H_2O$ wird durch Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Zn erhalten (Debray, J. **1884**. 131; Demel, J. **1879**. 273 bis 278; Moissan, C. r. **102**. 763). Ortho- oder klinorhombische Prismen (Moissan l. c.).

Zinkkaliumarseniat $2ZnO.K_2O.As_2O_5$ entsteht durch Einwirkung von Kaliumarseniat auf ZnO (Lefèvre, C. r. **110**. 405). Prismen (Lefèvre l. c.).

Zinknatriumarseniat $2ZnO.Na_2O.As_2O_5$ entsteht durch Einwirkung von Natriumarseniat auf ZnO (Lefèvre, C. r. **110**. 405; B. **1890** c. 273). Prismen (Lefèvre).

$ZnO.Na_2O.As_2O_5$ (Lefèvre l. c.).

Zinkarsensulfid, Arsendisulfidschwefelzink, Zweifach-Schwefelarsenzink (?) entsteht durch Fällung einer neutralen Zn-Lsg. mit in Schwefelnatrium gelöstem As_2S_2 (Berzelius, P. A. 7. 145). Gelbrother Niederschlag.

Zinksulfarsenit, Arsentrisulfidschwefelzink, Dreifach-Schwefelarsenzink $ZnS.As_2S_3$ wird wie Arsendisulfidschwefelzink dargestellt, nur mit Verwendung von As_2S_5 (Berzelius l. c.).

Zinksulfarseniat, Arsenpentasulfidschwefelzink, Fünffach-Schwefelarsenzink $ZnS.As_2S_5$. Man fällt eine Arsensäure und ZnO enthaltende Lsg. mit H_2S (Wöhler, Berz. J. 21. 150). Gelbes Pulver.

Dizinksulfarseniat $2ZnS.As_2S_5$. Durch Fällung einer neutralen Zn-Lsg. mit Dinatriumsulfarseniat $Na_4As_2S_7$ (Berzelius l. c.). Pomeranzengelber Niederschlag.

$3ZnS.As_2S_5$. Darstellung entsprechend $2ZnS.As_2S_5$, jedoch mit Trinatriumsulfarseniat Na_3AsS_4 (Berzelius l. c.).

Zinksilikoarsenid, Arsensiliciumzink entsteht beim Zusammenschmelzen von Zn, Si und überschüssigem As unter einer Decke von Kryolith und NaCl (Winkler, J. pr. 91. 193; Ch. C. **1864**. 777).

Zink und Antimon.

Zinkantimon, Antimonzink ZnSb wird durch Zusammenschmelzen von 33 Zn und 67 Sb dargestellt (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 60; Cooke, Sill. Am. [2] 18. 229; 20. 222; 30. 194; J. **1854**. 354; J. **1855**. 389; **1860**. 13; 1885). Silberweisse, rhombische Kryst. (Cooke l. c.).

Zn_3Sb_2. Man schmilzt 43 Zn und 57 Sb zusammen (Cooke l. c.). erweisse, rhombische Prismen. SG. 6,48, entwickelt mit kochendem) H (Cooke l. c.).

Zinkantimoniat $Zn(SbO_3)_2 + x aq$ (?) entsteht beim Behandeln einer SO_4-Lsg. mit $KSbO_3$ oder $NaSbO_3$ (Heffter, P. A. 86. 418; J. 1852.). Kleine weisse Kryst. (Berzelius l. c.).

Zinksulfantimoniat, Antimonpentasulfidschwefelzink $3ZnS$. S_5. Man fällt $ZnSO_4$-Lsg. mit Trinatriumsulfantimoniat Na_3SbS_4 mmelsberg, P. A. 52. 233). Dunkelpomeranzengelber Niederlag (Rammelsberg l. c.).

Zink und Wismuth.

Bi vereinigt sich mit Zn beim Zusammenschmelzen nicht, man ält dabei jedoch ein wenig Zn-haltendes Bi (Matthiessen und Rose, Proc. R. Soc. 11. 430; J. 1861. 275; Fournet, A. ch. 54. '; Marx, Schw. 58. 465; vergl. auch Calveret und Johnson, l. Mag. [4] 18. 354; J. 1859. 120; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 60).

Zinkwismuthjodid, Jodwismuthzink $ZnJ_2 . 2BiJ_3 + 12H_2O$. Man igt eine warme Lsg. von ZnJ_2 mit BiJ_3 und verdunstet bei mittlerer (Linau, P. A. 111. 240; J. 1860. 178). Dunkelrothe Prismen, die der Luft schnell verwittern (Linau l. c.).

Zinkwismuthjodürbromid, Jodwismuthbromzink $ZnBr_2 . BiJ_3$ x aq. (?) wird wie die entsprechende J-Verbindung unter Anwendung ı $ZnBr_2$ dargestellt (Linau l. c.).

Zink und Kohlenstoff.

Zinkkohlenstoff (?). Ueber Existenz dieser Verbindung vergl. Berius und Gmelin-Kraut (6. Aufl. 3. 2, 11).

Zinkkarbonat $ZnCO_3$; MG. 124,73; mit 64,81 ZnO und 35,19 CO_2; let sich in der Natur als Zinkspath oder edler Galmei und wird h Sénarmont (A. ch. [3] 32. 154; C. r. 28. 693; J. 1849. 224) ch Erhitzen von $ZnSO_4 + 7H_2O$ mit Na_2CO_3 im zugeschmolzenen re auf 150° erhalten. Das natürlich vorkommende $ZnCO_3$ zeigt agonale und zwar rhomboëdrisch-hemiëdrische, weisse, durchsichtige st., die nicht vor dem Löthrohr schmelzen; in Säuren unter Brausen l in KOH lösl. SG. 4,42 (Haidinger, Wollaston 4. 45; Lewy, Min. [4] 4. 507). Härte 5 (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1148).

$2ZnCO_3 + H_2O$ bildet sich bei der Digestion eines basischen Zinkbonates mit Ammoniumbikarbonat; weisses amorphes Pulver (A. ch. 35. 455).

$5ZnCO_3 + H_2O$ entsteht durch Fällung von $ZnSO_4$-Lsg. mit überüssigem K_2CO_3 in der Kälte; weisses Pulver, das bei 200° noch H_2O rückhält (Rose, P. A. 85. 107; J. 1852. 306).

Zinkkaliumkarbonat $6ZnCO_3.4K_2CO_3.CO_2 + 8H_2O$ entsteht beim Behandeln von $ZnCl_2$-Lsg. mit einer Lsg. von dreiviertelgesättigtem Kaliumkarbonat, schnelles Waschen der erhaltenen Kryst. mit H_2O und Trocknen im Vakuum (Deville, A. ch. [3] 33. 99). Sechsseitige Säulen (Deville l. c.).

Zinknatriumkarbonat $8ZnCO_3.3Na_2CO_3 + 8H_2O$. Man versetzt eine $ZnCl_2$-Lsg. mit einer ges. Lsg. von dreiviertelgesättigtem Natriumkarbonat im Ueberschuss (Deville, A. ch. [3] 33. 101; J. 1851. 311; vergl. Wöhler, P. A. 28. 616). Mikroskopische, glänzende, regelmässige Octaëder und Tetraëder (Deville l. c.).

Zinkammoniumkarbonat $(ZnO)_3.(NH_4OH)(CO_2)_2 + H_2O$ bildet sich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch Ammoniumkarbonatlsg. unter Anwendung einer Zn-Anode (Kassner, A. P. 27. 673 bis 678; B. 1889c. 834). Weisses, krystallin. Pulver; in H_2O wlösl., gibt aber an dasselbe Spuren von NH_3 ab (Kassner l. c.).

Zinkkarbonatammoniak $ZnCO_3.NH_3$ entsteht beim Behandeln von frisch gefälltem $ZnCO_3$ mit einer Lsg. von Ammoniumkarbonat (Favre, A. ch. [3] 10. 474). $ZnCl_2$ versetzt man mit NH_3 im Ueberschuss, gibt eine Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ hinzu und lässt bei gewöhnlicher T. an der Luft verdunsten (Wöhler, P. A. 28. 616). Man löst Zinkfeile oder ZnO in Ammoniumkarbonatlsg. und dampft ein (Lasonne, Cr. J. 5. 59; Roloff, A. Gehl. 6. 443). Weisse, seidenglänzende Nadeln (Wöhler, Lasonne l. c.) oder rektanguläre Prismen (Favre); wird durch H_2O langsam zersetzt.

Basische Salze. $ZnCO_3.ZnO + H_2O$. Nach H. Rose (P. A. 85. 107; J. 1852. 306; A. ch. [3] 42. 106) bilden sich beim Behandeln der Lsgn. von Zn-Salzen mit neutralen Alkalikarbonaten basische Salze von sehr verschiedener Zusammensetzung, entsprechend den Bedingungen, die bei der Darstellung innegehalten wurden; man erhält ein Salz der obigen Zusammensetzung, wenn man mit 30° warmen Lsgn. arbeitet und den Niederschlag bei 100° trocknet (Boussingault, A. ch. 29. 284).

$ZnCO_3.ZnO + 3H_2O$ entsteht durch Fällen einer kalten neutralen Zn-Lsg. mit Natriumsesquikarbonat und Trocknen des Niederschlages an der Luft (Boussingault l. c.).

$ZnCO_3.2ZnO + 2H_2O$ kommt in der Natur als Zinkblüthe, Hydrozinkit, Marionit, Zinkonit vor. Nach Smithson besitzt das Mineral die Zusammensetzung $3ZnCO_3.5ZnO + 8H_2O$, nach A. Cossa $3ZnCO_3.5ZnO + 6H_2O$; blassgelbe bis schneeweisse Massen vom SG. 3,252.

$ZnCO_3.2ZnO + 3H_2O$ wird beim Zusammenbringen sehr verd. Lsgn. von Zn und Alkalikarbonat erhalten (Rose l. c.).

$ZnCO_3.3ZnO + 2H_2O$. Man kocht $ZnSO_4.3ZnO + 10H_2O$-Lsg. mit Na_2CO_3-Lsg. (Schindler, Mag. Pharm. 26. 74).

$ZnCO_3.7ZnO + 2H_2O$ wird wie das eben beschriebene Salz erhalten, nur unter Anwendung von $ZnSO_4.7ZnO + 3H_2O$ (Schindler l. c.).

$ZnCO_3.7ZnO + 4H_2O$ entsteht bei Einwirkung eines feuchten CO_2-Stromes auf in H_2O suspendirtes ZnO (Bonsdorf, Frémy, Encycl. chim. 3. 204).

$2ZnCO_3.ZnO + H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Natrium-arbonatlsg. auf $ZnCO_3$ (Rose l. c.). Lefort erhielt nach derselben :hode das Salz mit $3H_2O$.

$2ZnCO_3.3ZnO + 3H_2O$ entsteht beim Fällen eines Zn-Salzes mit a (Jansey, Mag. Pharm. **26.** 74; Herberger, Rep. **48.** 382; ›derking, Rep. **56.** 72).

$3ZnCO_3.5ZnO + 6H_2O$ entsteht bei Zersetzung von $2ZnCO_3.NH_3$ kaltem H_2O (Favre, A. ch. [3] **10.** 474).

Zinkbikarbonat $Zn(HCO_3)_2 + xaq$ (?) wird durch Auflösen des tralen $ZnCO_3$ in CO_2-haltigem H_2O erhalten (Jahn, A. P. **28.** 113).

Zinkcyanid, Cyanzink $Zn(CN)_2$ bildet sich beim Einleiten von N in Zinkacetat (Wöhler, Berz. J. **20.** 152; vergl. Oppermann, 860. 226; Bette, A. **31.** 224). Amorphes Pulver, bei langsamer Ab-eidung stark glänzende, orthorhombische Prismen (Johannis, A. ch. **26.** 489). In H_2O und Alk. unlösl., lösl. in Alkalien und KCN, letzterer Lsg. fällt Na_2S ZnS (Wöhler, A. **89.** 376); zersetzt sich ; bei starkem Glühen (Rammelsberg, A. **64.** 300).

Zinkkaliumcyanid, Cyanzinkkalium $Zn(CN)_2.2KCN$ bildet sich m Auflösen von ZnO, $ZnCO_3$ oder frisch gefälltem ZnS in KCN :esenius, Haidlen, A. **43.** 143). Reguläre Octaëder, in H_2O llösl.

Zinknatriumcyanid, Cyanzinknatrium $Zn(CN)_2.Na(CN) +$ H_2O wird beim Auflösen von ZnO, $ZnCO_3$ oder frisch gefälltem ZnS NaCN erhalten (Rammelsberg, Berz. J. **18.** 163; Beilstein 1112).

In Borax und Phosphorsalz ist ZnO unter Bildung eines lchweissen Glases lösl. (Berzelius, Gmelin-Kraut 6. Aufl. **3.** 47).

Zinkbaryumcyanid, Cyanzinkbaryum $Zn(CN)_2.Ba(CN)_2 + 2H_2O$ let sich beim Behandeln von $ZnSO_4$ mit $BaCO_3$ und HCN (Weselsky, 2. 589; Beilstein 1112). Grosse Kryst., die aus der Luft CO_2 an-ıen (Beilstein 1112).

Zinkferrocyanid, Ferrocyanzink $2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ hindler, Wyrubow, A. ch. [5] **8.** 485).

Zinkferrocyanidammoniak, Ferrocyanzinkammoniak $Zn_2Fe(CN)_6.$ $N_3 + 2H_2O$. Man fügt eine Lsg. von Kaliumferrocyanid zu einer mit $_3$ bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages setzten Zn-Lsg. (Bunsen, P. A. **34.** 136). Weisser, krystallin. derschlag (Bunsen).

Zinkferricyanid, Ferricyanzink $Zn_3(FeCN_6)_2$ wird durch Zusatz Kaliumferricyanidlsg. zu einer Zn-Lsg. erhalten (Gmelin, Witt-in, Graham-Otto 5. Aufl. **2.**, **3.** 799). Brauner Niederschlag.

Zinksulfocyanid, Sulfocyanzink, Rhodanzink $Zn(SCN)_2$ ent-t durch Auflösen von Zinkkarbonat in Rhodanwasserstoffsäure und lampfen der Lsg. (Meitzendorff, P. A. **56.** 63; Fleischer, A. **179.**). In H_2O und Alk. lösl. (Meitzendorff und Fleischer).

Zinksulfocyanidammoniak, Rhodanzinkammoniak entsteht beim ›en von Rhodanzink in NH_3 (Meitzendorf, P. A. **56.** 63; ›ischer, A. **179.** 233). Glänzende, rhombische Prismen (Meitzen-rf, Fleischer).

Zinknitroprussid, Nitroprussianzink (Playfair, J. pr. **50.** 36).

Zink und Silicium.

Zinksilikat Zn_2SiO_4 kommt in der Natur als Widemit und Troostit vor und bildet sich bei Einwirkung von Fluorsilicium auf ZnO oder von $ZnFl_2$ auf SiO_2 bei Weissglut (Deville, C. r. 52. 1304; J. 1861. 4). Beim Behandeln von Zn-Salzen mit SiO_2 (Gorgeu, Bl. [2] 47. 146; J. 1887. 530). Durch Einwirkung von Chlorsilicium auf ZnO bei Rothglut (Daubrée, C. r. 39. 153; J. 1854. 9). Aus $ZnSO_4$ fällt Na_2SiO_3 einen weissen amorphen Niederschlag, der durch starkes Erhitzen mit Borsäure krystallinisch wird (Traube, B. 26, IV. 2735; Ebelmen A. 33. 34). Der Widemit enthält ausser ZnO und SiO_2 öfters geringe Mengen Mn_2O_3, Fe_2O_3, CaO und MgO, kryst. monotrimetrisch mit rhomboëdrischem Typus; vielfach auch nur derb, kleinkörnig oder nierenförmig. SG. 4 bis 4,2; Härte 4,5 bis 5,5 (Muspratt, Techn. Chem. 7. 1157 bis 1158). Künstlich dargestelltes Zn_2SiO_4 bildet hexagonale Prismen (Rammelsberg, B. 1. 218; Rosengarten, J. 1847/48. 1173; Vanuxen und Keating, J. Akad. Philadelphia 4. 8; Levy, A. Min. [4] 4. 513; Monheim, Verhandl. d. naturhist. Vereins d. Rheinlande 1848. 162; J. 1847/48).

$Zn_2SiO_4 + 3H_2O$ findet sich in der Natur als Kieselzinkerz, Zinkglas, Kieselgalmei oder Calamin. Rhombische, durchscheinende, weisse, durch Erwärmen polarelektrisch werdende Kryst. von Perlmutterglanz, die durch Säuren leicht zersetzt werden und in KOH lösl. sind. Vor dem Löthrohr unschmelzbar (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 7. 1156; Schrauff, A. W. 38. 789; Mohnheim l. c.; J. 1847/48. 1187).

Zink und Zinn.

Zinkstannat $ZnO_2.SnO + 2H_2O$. Man fällt die Lsg. eines Zn-Salzes mit Kaliumstannat (Moberg, Helsingfors Diss. chem. de stannatibus). Weisser, nach dem Trocknen rothgelber Niederschlag (Moberg l. c.).

Zink und Kalium.

Zinkoxydkali. $ZnO.K_2O$ (?). Man löst Zn in KOH (Bischof, Kastn. 1. 139; Runge, P. A. 16. 129) und bedeckt die konz. Lsg. mit einer Schicht von Alk. (Laur, A. 9. 183). Kleine glänzende Kryst. in H_2O llösl. (Bischof, Laur l. c.).

$2ZnO.K_2O$ bildet sich durch Kochen von einer Lsg. von $ZnO.K_2O$ (Laux l. c.; M. Frémy, C. r. 15. 1106).

Zink und Natrium.

Zinkoxydnatron $(ZnO_2.NaOH)_2 + 7H_2O$. ZnO wird in einer starken wässerigen Lsg. von NaOH unter Erwärmen gelöst. Nach dem Er-

schüttelt man die Lsg. mit dem zwei- bis dreifachen Vol. Alk.
ıst 24 Stunden stehen. Man hebt die alkoholische Schicht ab und
a verschlossenen Gefäss stehen (Comey und Loring Jackson,
. 145; B. 1889 c. 479). Weisse Nadeln, die bei 300° noch nicht
:en und von H_2O zerlegt werden (Comey und Jackson l. c.).
$n_3O_6.Na_4H_2 + 17H_2O$ (?). Wird wie eben beschrieben erhalten,
rd die wässerige Lsg. wiederholt mit Alk. extrahirt (Comey und
ɔn l. c.). Krystallin. Masse, die unter 100° schmilzt und durch
erlegt wird (Comey und Jackson l. c.; Lasonne, Cr. J. 3.
. 59).

Zink und Ammonium.

'inkammonium entsteht beim Behandeln von Zinkoxydammoniak
ıtriumammonium in einem **W**-förmigen, zugeschmolzenen Glas-
nd Erwärmen im Chlorcalciumbad (Weyl, P. A. **123**. 353;
1. 165). Tiefblaue, stark metallglänzende Flüss. (Weyl l. c.;
n-Kraut 6. Aufl. **3**. 35).
'inkoxydammoniak $3ZnO.4NH_3 + 12H_2O$ bildet sich beim Lösen
ı in wässerigem NH_3 (Runge, P. A. **16**. 129). Zn löst sich
er in NH_3, wenn es mit Fe in Berührung ist (Gmelin-Kraut
. **3**. 35). Man löst ZnO in wässerigem NH_3 (Gmelin-Kraut
'irnhaber, Schw. **42**. 246; Schindler, Mag. Pharm. **31**. 167;
). Nur in Lsg. bekannt, aus der Baryt-, Strontian- oder Kalk-
ZnO in Verbindung mit dem Fällungsmittel ausscheiden (Ber-
, Gmelin-Kraut 6. Aufl. **3**; vergl. Wittstein, Rep. **57**. 60).

Zink und Calcium.

'inkcalciumhydroxyd $Zn_2CaH_2O_3 + 4H_2O$. Man giesst eine am-
:alische Lsg. von ZnO in viel Kalkwasser, löst den Niederschlag
in NH_3 und verdunstet neben H_2SO_4; rautenförmige, blättrige
(Bertrand, C. r. **115**. 939).

Zink und Strontium.

'inkstrontiumhydroxyd $Zn_2SrH_2O_2 + 7H_2O$. 150 g $Sr(OH)_2$ wer-
1,5 l warmem H_2O gelöst und mit einer Lsg. von 150 g $ZnSO_4$
) ccm 10% Ammoniak versetzt. Die nach 24 Stunden abfiltr.
erdunstet man neben H_2SO_4; flache, rautenförmige Nadeln (Ber-
l. c.).

Zink und Baryum.

'inkbaryumhydroxyd $Zn_2BaH_2O_3 + 7H_2O$ wird ähnlich wie die
rbindung erhalten; flache nadelförmige Kryst.

Legirungen.

Zink und Kalium. Die Vereinigung beider Metalle erfolgt erst bei hoher T. (Gay-Lussac und Thénard). Spröde, körnige Masse, die bei Rothglut schmilzt, sich an der Luft oxydirt und H_2O rasch, besonders bei Gegenwart von Säuren zerlegt (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 44).

Zink und Natrium. Beim Erhitzen von 4 Thln. Zn bis zur beginnenden Dest. und Eintragen von 1 Thl. Na (Rieth und Beilstein, A. **123**. 245; **126**. 248; J. **1882**. 397; **1863**. 477) entsteht eine feinblätterige, spröde, blaugraue Legirung (Gay-Lussac und Thénard); hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert. Eine Legirung mit 96% Zn kryst. in gut ausgebildeten Würfeln (Rieth und Beilstein).

Zink und Calcium. Ein Gemenge von 3 Thln. $CaCl_2$, 4 Thln. granulirtem Zn und 1 Thl. Na wird anfangs mässig erh., dann, wenn Zn-Flammen aus dem Gemisch hervorschlagen, eine Viertelstunde möglichst stark (Caron, C. r. **50**. 547; J. **1860**. 119; Norton und Twitschell, Am. **10**. 70 bis 72; B. **1888**. Ref. 220) erh. Brüchiger Regulus von glänzendem Bruch, bei 10 bis 15% Ca auf der Oberfläche quadratische Prismen zeigend; hinterlässt bei starkem Erhitzen Ca. Wird von H_2O nicht angegriffen, in H_2SO_4 (?) und Oxalsäure wenig, in HNO_3 und HCl llösl. (Caron). Eine Legirung mit 95,10 Zn und 4,90 Ca bildet tetragonale Octaëder vom SG. 6,3726 (v. Rath, P. A. **136**. 434; **1869**. 272). Norton und Twitschell (l. c.) erhielten nach dem Caron'schen Verfahren niemals Legirungen mit mehr als 36% Ca. Das Metallgemisch war glänzend weiss und bei gewöhnlicher T. an der Luft und in H_2O unveränderlich. Eine Legirung mit 2,28% Ca zeigte den S. des Zn, eine solche mit 5,44% Ca schmolz erst bei 640°.

Zink und Magnesium. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im H-Strom (Parkinson, Soc. [2] 5. 117; J. **1867**. 196).

Zink und Zinn. Durch Zusammenschmelzen beider Metalle hat man folgende Legirungen dargestellt:

ZnSn; S. 204° (Rudberg), 195,3° (Thomsen); SG. 6,427 bis 7,262 (Thomsen, Crookewitt, Calvert und Johnson).

$ZnSn_2$; S. 204° (Rudberg), 196,5° (Thomsen); SG. 7,231 (Thomsen).

$ZnSn_3$; S. 204° (Rudberg).

$ZnSn_6$; S. 204° (Rudberg).

$ZnSn_4$; S. 204° (Rudberg).

$ZnSn_{12}$; S. 204° (Rudberg, P. A. **18**. 240).

Zn_2Sn; SG. 7,188.

Zn_3Sn; SG. 7,180.

Zn_4Sn; SG. 7,155.

Zn_5Sn; SG. 7,140.

$Zn_{10}Sn$; SG. 7,135 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] **18.** **354**; J. **1859.** 129).

Die Legirungen sind härter als Zn und Sn und nicht so dehnbar als Sn (Rudberg l. c.). Eine Legirung von 100 Thln. Sn und 11 Thln. Zn liefert das unechte Blattsilber (Guettier, Monit. industr. **1848.** **1255** bis 1268; D. **114.** 128). Durch Zusatz von Pb entstehen dem Pewter- und Britanniametall ähnliche Legirungen (Slater, D. **149.** **416**; Muspratt, Techn. Chem. [3] **7.** 1461; Gmelin-Kraut 6. Aufl. **3.** 159).

Stavenhagen.

Cadmium.

Cd; AG. 111,70; W. 2.

Geschichtliches. Cd wurde 1818 von Hermann in verschiedenen Sorten Zn, ZnO und Galmei entdeckt; er wies nach, dass der durch H_2S in den Lsgn. dieser Zn-Sorten entstandene gelbe Niederschlag nicht mit Schwefelarsen identisch ist. Durch diese Beobachtungen angeregt, gelang es Stromeyer, das neue Metall zu isoliren, er studirte dessen Verbindungen genauer und gab ihm den Namen Cadmium (von Cadmia fossilis = Galmei; Hermann, Gilb. **59.** 95, 113; **66.** 276; Stromeyer, Schw. **22.** 362; Gilb. **60.** 193).

Vorkommen. In den Zinkerzen, besonders in den Blenden von Przibram, Nuissière und Wiesloch; die von Przibram enthält 2 bis 3% (Stromeyer l. c.), die von Nuissière 1,136% (Damour, J. pr. **13.** 354) und die von Wiesloch 1,58% Cd (Blum, J. Min. **1858.** 289). Als Sulfid findet es sich als Greenockit in Schottland, Böhmen und Pennsylvanien.

Darstellung. Da Cd viel flüchtiger ist als Zn, so geht bei der Dest. des letzteren zuerst fast die ganze Menge des Cd über; ebenso enthält das beim Beginn der Arbeit durch Verbrennen des Zn-Dampfes entstehende bräunliche ZnO bis 11% CdO; aus diesem Produkt kann Cd auf verschiedene Weise abgeschieden werden. Man vermischt mit Kohle, erh. in einer Muffel auf Rothglut und fängt die Dämpfe in einer Vorlage auf; das flüchtigere Cd sammelt sich in dem vorderen, kälteren Theil der Vorlage als metallischer Staub an. Durch wiederholte Dest. bei möglichst niedriger T. wird das Metall rein erhalten, was an der Dehnbarkeit unter dem Hammer zu erkennen ist (Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 2; Graham-Otto, 5. Aufl. 2. 3. 822; Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 3. 62; Stadler, J. **1864.** 749).

Man löst Cd-haltiges Zn in verd. HCl, wobei das Metall im Ueberschuss erhalten werden muss. Dabei geht nur Zn in Lsg., das etwa gelöste Cd wird von dem überschüssigen Zn stets wieder gefällt. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so fügt man etwas konz. HCl zu und gibt die Lsg. von Neuem auf Cd-haltiges Zn. Die schliesslich erhaltene, aus Pb und Cd bestehende Masse wird getrocknet und der Dest. mit Kohle unterworfen (Jäkel und Gelbsattel, Muspratt,

Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 4 bis 5; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 823; Herapath, Hollunder, Kastn. 12. 145).

Im Laboratorium löst man Handelscadmium in HCl oder H_2SO_4 und scheidet das reine Cd durch Zn ab. Oder man fällt die schwefelsaure Lsg. mit H_2S, löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in konz. HCl, dampft die Lsg. ein und fällt mit überschüssigem Ammoniumkarbonat. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und mit Holzkohle der Dest. unterworfen (Stromeyer, Schw. 22. 362; John, Hdwtb. d. Chem. 3. 299; Berl. Jahrb. 1819. 245; Muspratt, Techn. Chem. 3. Aufl. 2. 5; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 823). Käufliches Zn-haltiges Cd wird mit so viel HNO_3 behandelt, dass etwas Metall ungelöst bleibt; man filtr. die verd. Lsg., fügt NH_3 im Ueberschuss zu, filtr. und setzt so lange KOH zu, als noch Trübung erfolgt. Der Niederschlag von CdO wird gut ausgewaschen, getrocknet, längere Zeit auf 300° erh. und schliesslich reduzirt (Muspratt l. c.). Durch Reduktion von CdO mit Mg (Winkler, B. 1890. 128).

Eigenschaften. Cd ist ein weisses, zähes und ziemlich weiches Metall von dichtem Gefüge und hakigem Bruch, das beim Biegen den Zinnschrei zeigt; SG. flüss. 7,989, erstarrt 8,67 (Children); 8,604 (Stromeyer); 8,6355 (Karsten); 8,677 (Herapath); 8,75 (John); gehämmert 8,6944 (Stromeyer); 9,05 (Children); 8,667 (Schröder); Spez. Wärme 0,0567 (Regnault); 0,0548 (Bunsen); D. 3,94, S. 315 bis 316° (Wood), 320° (Rudberg), 328° (Person), 310 bis 320° (Nies und Winkelmann, P. A. [2] 13); Sied. 720° (Becquerel), 770° (Carnelley), nach Deville und Troost 860°. Latente Schmelzwärme für 1 kg Substanz 13,66 (Person; Stromeyer, Schw. 22. 362; Children, Phil. Mag. 259. 63; Schw. 24. 441; Karsten, Archiv f. Bergbau u. Hüttenw. 1. 209; Wood, Ch. N. 6. 135; J. 1862. 169; Deville und Troost, A. ch. [3] 58. 357; J. 1859. 25; Carnelley und Williams, Ch. N. 37. 212; J. 33. 281; D. 230. 449). Linearer Ausdehnungskoëffizient 0,00003069 (Fizeau, C. r. 68. 1125; vergl. Matthiessen, P. A. 30. 150). Durch Dest. im H-Strome wird es in regelmässigen, silberweissen Krystallindividuen von zum Theil nennenswerther Grösse (6 bis 8 mm) erhalten (Kämmerer, B. 1874. 1724), beim Erstarren kryst. es leicht in Octaëdern. Im Vakuum verflüchtigt sich Cd schon bei 160° (Demarçay, C. r. 95. 183) und vermag, wenn es das leichter oxydirbare Element einer galvanischen Säule bildet, seine eigenen Salze zu reduziren (Raoult, C. r. 76. 156; J. 1873. 125). An der Luft verändert es sich nur wenig, erh. verbrennt es unter Bildung eines braunen Rauches zu CdO. In verd. HCl oder H_2SO_4 nur schwer lösl., llösl. in HNO_3. Die chemische Energie des Cd ist schwächer als die des Zn, aus diesem Grunde wird auch Cd durch Zn aus seinen Salzen verdrängt. Das Spectrum des Cd zeigt drei Linien Cd_α, Cd_β, Cd_δ. Im Induktionsfunken liefert die Lsg. von $CdCl_2$ ein ausserordentlich charakteristisches Spectrum, mit dessen Hülfe die kleinsten Spuren von Cd zu erkennen sind (Vogel, Spectralanalyse 155; Thalèn, Graham-Otto 2. 3. 825).

Cd bildet nur eine Reihe von Salzen; dieselben sind farblos, die in H_2O lösl. zeigen saure Reaktion, einen unangenehmen metallischen Geschmack und brechenerregende Wirkung (S. Marré, N. Rep. 16.

303; J. **1867.** 259). Vor dem Löthrohr werden die Verbindungen des Cd an dem braunrothen Beschlag, den sie für sich oder mit Na_2CO_3 gemengt geben, erkannt. In der Oxydationsflamme wird Cd von Borax und Phosphorsalz zu einem in der Hitze gelben, beim Erkalten milchweissen Glase gelöst. Aus der Lsg. eines Cd-Salzes in H_2O fällt Zn metallisches Cd in Dendriten, H_2S fällt gelbes CdS, in Alkalien und Schwefelalkalien unlösl.; frischgefälltes Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelnickel und Schwefelkobalt fällen ebenfalls CdS (Anthon, J. pr. **10.** 353). KOH und NaOH fällen weisses Hydrat, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösl., llösl. dagegen in NH_3; kohlensaure Alkalien: weisses Karbonat, in NH_3 wlösl.; Natriumphosphat: weisses Cadmiumphosphat; KCN: weisses Cyancadmium, llösl. im Ueberschuss des Fällungsmittels, H_2S erzeugt in dieser Lsg. einen gelben Niederschlag von CdS; Ferro- und Ferricyankalium: einen weissen Niederschlag (Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 64). Ueber das elektrische Leitungsvermögen vergl. Wershoven (Z. phys. Ch. **5.** 481).

Atomgewicht 111,998 (v. Hauer, A. W. **25.** 118; J. **1857.** 219); 112,24 (Dumas, A. ch. [3] 55. 129; J. **1859.** 3); 112,052 (Lennsen, J. pr. **79.** 281; J. **1860.** 181); 111,48 (Stromeyer); 111,5 (Meyer und Seubert); 112,24 (Huntington, Ch. N. **44.** 279); 111,8015 (Partridge, Am. [3] **40.** 377 bis 384); 112,055 (Lorimer und Smith, Z. f. anorg. Ch. **1.** 367); 112,071 (Morse und Jones, Am. **14.** 261). Das SG. der Cd-Dämpfe ist von Deville bei 1040° 3,9 (Luft = 1) oder 56 (H = 1) gefunden worden. Da nun das aus der spez. Wärme des Cd 0,0567 berechnete AG. nahe 112 ist, so ergibt sich, dass das gasförmige Mol. des Cd aus nur einem At. bestehen kann (Richter, Anorganische Chemie **1893.** 363). Cd ist zweiwerthig.

Cadmium und Sauerstoff.

Cadmiumsuboxyd Cd_2O (?). Man erh. Cadmiumoxalat in einer Retorte bis zum S. des Pb (Marchand, P. A. **38.** 145). Entsteht auch beim Behandeln von Cd_4Cl_7, Cd_4Br_7, $Cd_{12}J_{23}$ (s. d.) mit H_2O und Erhitzen des gebildeten CdOH auf die T. der kochenden H_2SO_4 (Morse und Jones, Am. **12.** 488 bis 493). Grünes Pulver (Marchand l. c.; vergl. Vogel, J. Ph. [3] **28.** 356; J. **1855.** 390).

Cadmiumsubhydroxyd CdOH (?) bildet sich beim Behandeln von Cd_4Cl_7, Cd_4Br_7 und $Cd_{12}J_{23}$ mit H_2O neben den normalen Halogensalzen und etwas $Cd(OH)_2$ (Morse und Jones, Am. **12.** 488). Es ist durchsichtig, starkglänzend, sehr unbeständig (Morse und Jones).

Cadmiumoxyd CdO. MG. 127,66 mit 87,50 Cd und 12,50 O. Darstellung. Cd überzieht sich an der Luft mit einem matten Anflug (Stromeyer, Schw. **22.** 362). Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Cd zu CdO (Stromeyer l. c.). Man leitet ein Gemenge von Cd- und Wasserdampf durch ein glühendes Rohr (Regnault, A. ch. **62.** 351). Entsteht auch beim Glühen von Cadmiumkarbonat, -nitrat oder -hydroxyd (Stromeyer l. c.).

Eigenschaften. Braungelbes bis dunkelbraunes Pulver, das
h in der heftigsten Weissglut weder schmilzt noch sich zersetzt.
s durch Glühen des Cadmiumnitrates erhaltene Oxyd bildet ein aus
roskopischen Octaëdern bestehendes dunkelblauschwarzes Pulver
hüler, A. 87. 34; Brügelmann, Fr. 29. 126). Durch mehr-
ndiges Erhitzen des amorphen Oxydes im O-Strom bei Weissglut
ält man dunkelrothe Kryst. (Sidot, C. r. 69. 201; vergl. auch
rther, J. pr. 55. 118; J. 1852. 390); strahlig gruppirte Krystall-
leln (Herapath, Berz. J. 3. 109). SG. 6,9502 (Karsten), 8,11 bis
8 (Clarke), 8,15 (Landolt-Börnstein, Tabellen 1894. 131).
ckenes Cl verwandelt bei Rothglut CdO in $CdCl_2$, das überdest.
Weber, P. A. 112. 619; J. 1861. 147). An der Luft zieht CdO
er Weissfärbung CO_2 an (Gmelin-Kraut 3. 64). Geht in Berührung
gelbem Schwefelammonium in CdS über (Prziwoznik, B. 1873.
1; J. 1873. 274). Verhalten gegen Halogenalkalien (Z. f. phys. Ch.
367).

Cadmiumhydroxyd, Cadmiumoxydhydrat $Cd(OH)_2$ wird durch
len eines Cd-Salzes mit KOH erhalten (Schaffner, A. 51. 168).
rch Behandeln von Cd mit Ammoniakwasser in Berührung mit Fe
r Cu (Nicklès, J. Ph. [3] 12. 406; J. 1847/48. 436). Weisses
ver, das bei 300° sein H_2O verliert und aus der Luft CO_2 anzieht
romeyer l. c.; H. Rose). SG. 4,79 (de Schulten, Landolt-
rnstein).

Cadmiumperoxyd $CdO_2.Cd(OH)_2$ wurde durch Eindampfen von
$OH)_2$ mit verd. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Gelbe, in
l_3 unlösl. Verbindung, die etwas über 180° vollständig zersetzt wird
ouriloff, A. ch. [6] 23. 429).

Cadmium und Chlor.

Cadmiumchlorid, Chlorcadmium $CdCl_2$; MG. 182,44 mit 61,23 Cd
d 38,77 Cl, wird beim Schmelzen von $CdCl_2 + 2H_2O$ erhalten (Stro-
yer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193). Durchsichtige, perlglänzende
sse, die durch Sublimation in glimmerartigen Blättchen übergeführt
den kann und an der Luft zu einem weissen Pulver zerfällt. SG. 3,625
deker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung
festen und liquiden Stoffen, Leipzig 1860), 3,938 (Clarke). S. 541°
rnelley). Sied. 861 bis 954° (Carnelley und Williams, Soc. 37.
. 1 Thl. $CdCl_2$ löst sich bei

	20°	40°	60°	80°	100°	
in	0,71	0,72	0,72	0,70	0,67	Thln. H_2O

emers, P. A. 103. 57; 104. 133; J. 1858. 40; vergl. auch P. A.
60; 105. 360; J. 1858. 41). SG. der Lsg. (Kremers l. c.) bei
° und einem Gehalt an $CdCl_2$ auf 100 Thle. H_2O von

13	Thln.	1,1068	55,8	Thln.	1,4060
26,9	„	1,2106	72,5	„	1,5060
41,1	„	1,3100	114,2	„	1,7266

$CdCl_2 + 2H_2O$; MG. 218,36; mit 51,15 Cd, 32,40 Cl und 16,45 H_2O, wird durch Behandeln von Cd, CdO, CdS oder $CdCO_3$ mit HCl und Eindampfen erhalten (Stromeyer l. c.; Graham-Otto 5. Aufl. 2. 3. 827). Durchsichtige, rechtwinklige, in der Wärme leicht verwitternde, sublimirbare Säulen; 140 Thle. sind in 100 Thln. kaltem und 150 Thle. in 100 Thln. warmem H_2O lösl.; in Alk. lösl. Bildungswärme fest + 93,2; gelöst + 96,2 cal. (Thomsen).

$CdCl_2 . 2HCl + 7H_2O$. Man versetzt eine konz. wässerige $CdCl_2$-Lsg. mit konz. HCl und leitet gasförmigen HCl ein (Berthelot, C. r. 91. 1024). Grosse, glänzende Kryst., die sich an der Luft unter Abgabe von HCl zersetzen (Berthelot).

Cadmiumkaliumchlorid, Chlorcadmiumkalium $2CdCl_2 . 2KCl + H_2O$. Man löst die beiden Salze im Verhältniss von 2 Mol. KCl und 1 Mol. $CdCl_2$ in H_2O und überlässt die Lsg. der freiwilligen Verdunstung oder dampft ein bis zur beginnenden Krystallisation (v. Hauer, A. W. 54. 209; J. 1866. 224). Seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, die über H_2SO_4 einen Theil ihres H_2O verlieren, bei 100° wasserfrei werden. In H_2O sehr llösl. Bei höherer T. schmelzen sie und verlieren Cl.

$CdCl_2 . KCl$ scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung der Mutterlaugen von $2CdCl_2 . 2KCl + H_2O$ aus (v. Hauer l. c.). Durchsichtige, hexagonale, rhomboëdrische, luftbeständige Kryst. (v. Hauer l. c.).

Cadmiumnatriumchlorid, Chlorcadmiumnatrium $CdCl_2 . 2NaCl + 3H_2O$ wird aus dem Lösungsgemisch beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355; v. Hauer, P. A. 133. 175) erhalten. Kleine, trübe, luftbeständige Krystallwarzen, die bei 100° 2 Mol., bei 150 bis 160° das dritte Mol. H_2O verlieren; 1 Thl. ist in 1,4 Thln. H_2O lösl., in Alk. und Methylalk. wlösl. (v. Hauer, Croft l. c.).

Cadmiumammoniumchlorid, Chlorcadmiumammonium $2CdCl_2 . 2NH_4Cl + H_2O$ wird durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von 1 Mol. $CdCl_2$ und 2 Mol. NH_4Cl in H_2O erhalten (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 356). Silberglänzende, feine Nadeln (v. Hauer, A. W. 13. 449).

$CdCl_2 . 4NH_4Cl$ entsteht aus der Mutterlauge von $2CdCl_2 . 2NH_4Cl + H_2O$ (Croft, v. Hauer), auch durch längeres Kochen von CdO mit NH_4Cl (Wells, Am. 9. 304). Durchsichtige, glänzende Rhomboëder, in H_2O lösl. (v. Hauer).

Cadmiumchloridammoniak, Chlorcadmiumammoniak $CdCl_2 . 2NH_3$ wird beim Lösen von $CdCl_2$ in warmem NH_3 und Erkaltenlassen erhalten (Croft, Phil. Mag. [3] 21. 355). Wird nach v. Hauer (l. c.) reiner dargestellt bei Anwendung von kaltem NH_3. Durch Einwirkung von NH_3 auf eine 10%ige alkoholische Lsg. von $CdCl_2$ (Kwasnik, A. P. 1891. 229, 569). In H_2O fast unlösl. Krystallpulver (v. Hauer); schwach gelblich gefärbte, durchsichtige, hygroskopische Masse (Kwasnik); verliert beim Erhitzen alles NH_3 (v. Hauer), nach Kwasnik nur die Hälfte.

$2CdCl_2 . 5NH_3$ wird beim Auflösen von $CdCl_2$ in 20%igem NH_3 und Einleiten von NH_3 unter Abkühlung erhalten (Croft, Berz. J. B. 23. 214; Schüler, J. 1853. 368).

$CdCl_2 . 6NH_3$ bildet sich beim Behandeln von trockenem $CdCl_2$ mit NH_3 (100 Thle. absorbiren 53,56 Thle. NH_3) (Croft l. c.). Man löst $CdCl_2$ in überschüssigem NH_3 und fällt mit HCl (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 368). Feines Krystallpulver, das nach Croft an der Luft

NH_3 verliert und in $CdCl_2.2NH_3$ übergeht, zu einer klaren Flüss. chmilzt und beim Erkalten zu einer blätterig-krystallin. Masse erstarrt; n kaltem H_2O wlösl. (Schüler l. c.).

$(CdCl_2.3NH_3)_3 + H_2O$. Man löst wasserfreies $CdCl_2.5NH_3$ unter gelindem Erwärmen in H_2O und setzt die Lsg. der Kälte aus (Croft, Berz. J. B. 23. 214). Derbe, glänzende, octaëdrische Kryst., die chnell an der Luft verwittern (Croft).

$(CdCl_2.4NH_3)_2 + H_2O$ entsteht bei längerem Erwärmen der Lsg. von $(CdCl_2.3NH_3)_3 + H_2O$ (Croft l. c.).

$(CdCl_2.2NH_3)_2 + H_2O$. Eine konz. $CdCl_2$-Lsg. giesst man in abgekühltes NH_3 und dampft bei gelinder Wärme ein (Croft l. c.).

Cadmiumcalciumchlorid, Chlorcadmiumcalcium $CdCl_2.2CaCl_2 + 12H_2O$ wird beim Erkalten einer heiss konz. Lsg. von $CdCl_2$ und überschüssigem $CaCl_2$ erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Grosse, vielflächige, zerfliessliche Kryst., die allmählich neben H_2SO_4 verwittern, bei 100° im Krystallwasser schmelzen; bei 100° 17,95%, bei 130° 12,31% und bei 150° alles H_2O abgeben (v. Hauer).

$2CdCl_2.CaCl_2 + 7H_2O$. Man dampft eine Lsg. von 4 Mol. $CdCl_2$ und 3 Mol. $CaCl_2$ ein, oder verdunstet die gleiche Lsg. im Vakuum neben H_2SO_4 (v. Hauer l. c.). Zerfliessliche, monokline Kryst., die bei 100° nur wenig H_2O, bei Glühhitze alles H_2O abgeben; in H_2O unter Wärmeabsorption lösl. (v. Hauer l. c.; Grailich, Kryst.-opt. Untersuchungen).

Cadmiumstrontiumchlorid, Chlorcadmiumstrontium $2CdCl_2.SrCl_2 + 7H_2O$ wird beim Verdunsten einer Lsg. von 2 Mol. $CdCl_2$ und 1 Mol. $SrCl_2$ erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Wasserhelle, glänzende, monokline Säulen, die neben H_2SO_4 verwittern, bei 100° 5,05%, bei 125 bis 130° 2,68%, bei 170° 6,43% und bei 180° alles H_2O verlieren, in H_2O lösl. sind und bei stärkerem Erhitzen sich unter Schmelzen zersetzen (v. Hauer, Grailich, Krystallin.-opt. Untersuchungen).

Cadmiumbaryumchlorid, Chlorcadmiumbaryum $CdCl_2.BaCl_2 + 4H_2O$ entsteht beim freiwilligen Verdunsten der aus gleichen Mol. beider Salze dargestellten Lsg. (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Monokline, luftbeständige Kryst., die bei 100° 8,82%, bei 160° alles H_2O verlieren (v. Hauer; Rammelsberg, Krystallographie).

$2CdCl_2.BaCl_2 + 5H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer Lsg. von 2 Mol. $CdCl_2$ und 1 Mol. $BaCl_2$ (v. Hauer l. c.). Luftbeständige reguläre Octaëder und Tetraëder, die in H_2O schwer lösl. sind, bei 100° 6,59%, bei 145 bis 150° 5,54% und bei 160° alles H_2O verlieren, bei höherer T. schmelzen und schnell auf hohe T. erh. dekrepitiren (v. Hauer).

Cadmiummagnesiumchlorid, Chlorcadmiummagnesium $CdCl_2.MgCl_2 + 12H_2O$ wird beim Erkalten einer konz. Lsg. von 2 Mol. $MgCl_2$ und 1 Mol. $CdCl_2$ erhalten (v. Hauer, A. W. 15. 23; 17. 331; J. 1855. 390). Zerfliessliche Tafeln, die bei 100° nur 1% H_2O abgeben (v. Hauer).

$2CdCl_2.MgCl_2 + 12H_2O$ wird durch Verdunsten einer konz. Lsg. von 2 Mol. $CdCl_2$ und 1 Mol. $MgCl_2$ dargestellt (v. Hauer l. c.). Grosse, wasserhelle, hygroskopische, rhombische Säulen, die bei 100°

16,01% H_2O, bei stärkerem Erhitzen alles H_2O und HCl verlieren; lösen sich unter Wärmeabsorption in H_2O (v. Hauer; Grailich, Krystallin.-opt. Untersuchungen; J. **1858.** 183).

Cd_4Cl_7 (?) entsteht beim Erhitzen von oxychloridfreiem $CdCl_2$ bis zum Schmelzen (Morse und Jones, Am. **12.** 488). Granatrothe, beim Erkalten grauweiss werdende Masse (Morse und Jones).

Cadmiumoxychlorid Cd(OH)Cl. Man erw. $CdCl_2$-Lsg. mit Marmor 24 bis 48 Stunden auf 200° (de Schulten, C. r. **105.** 1674 bis 1677). Hexagonale Kryst., die selbst bei 280° nur 0,1% an Gewicht verlieren. SG. 4,56 (15°). Habermann (B. **1884.** Ref. 464) erhielt dieselbe Verbindung in amorphem Zustande.

Chlorcadmiumschwefelcadmium, Cadmiumchlorosulfür entsteht beim Fällen eines Cd-Salzes mit H_2S in Gegenwart von konz. HCl (Reinsch, J. Ph. **13.** 72). Weisser, durch H_2O zerlegbarer Niederschlag.

Cadmiumchlorat $Cd(ClO_3)_2 + 2H_2O$. Man fällt eine Lsg. von Baryumchlorat mit $CdSO_4$ und verdunstet das Filtr. neben H_2SO_4 (Wächter, J. pr. **30.** 321). Prismatische, sehr zerfliessliche Kryst., in H_2O und Alk. llösl., schmelzen bei 80° unter Entwickelung von H_2O, O und Cl (Wächter l. c.).

Cadmiumperchlorat $Cd(ClO_4)_2$. Man löst CdO in wässeriger Ueberchlorsäure und verdunstet (Serullas, A. ch. **46.** 305). Durchsichtige, zerfliessliche Kryst., die in Alk. lösl. sind.

Cadmium und Brom.

Cadmiumbromid, Bromcadmium $CdBr_2$; MG. 271,22; entsteht beim Erhitzen von Cd in Br-Dampf bis zum Glühen (Berthemot, A. ch. **44.** 387). Wird durch Sublimation in weissen, perlglänzenden Blättchen erhalten, in HCl, Essigsäure, Alk. und Ae. ohne Zersetzung lösl. (Berthemot l. c.). SG. 4,712 bis 4,91 (Bödeker und Giesecke; Knight). Sied. 806 bis 812° (Carnelley und Williams, Soc. **37.** 126). S. 571° (Carnelley). D. 9,25 (Meyer, B. **1879.** 1292).

Bildungswärme (Thomsen):

Br gasförmig		Br flüssig	
Salz		Salz	
fest	gelöst	fest	gelöst
84,2	84,6	76,2	77,0

$CdBr_2 + 4H_2O$. Man löst $CdBr_2$ in H_2O oder digerirt Cd mit Br und H_2O und dampft die erhaltene Lsg. ein (Berthemot l. c.). Lange, weisse, verwitternde Nadeln, die bei 100° die Hälfte, bei 200° alles

eren (Rammelsberg, P. A. 55. 241; Croft, Phil. Mag. 21.
mers, P. A. **111**. 60; J. **1860**. 46).

iumkaliumbromid, Bromcadmiumkalium $2CdBr_2.2KBr$
ird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Croft, Phil.
1. 355; v. Hauer, A. W. **54**. 209; J. **1866**. 224). Seiden-
luftbeständige Nadeln, die sich leicht in H_2O lösen (v. Hauer,

$_2$.**4KBr** scheidet sich aus den Mutterlaugen von $2CdBr_2.2KBr$
is (v. Hauer l. c.). Entspricht in seinen Eigenschaften der
lung.

iumnatriumbromid, Bromcadmiumnatrium $2CdBr_2.2NaBr$
ird aus dem entsprechenden Lösungsgemisch beider Salze er-
oft l. c.). Kleine, glänzende, sechsseitige Platten (Croft l. c.).

iumammoniumbromid $2(CdBr_2.2NH_4Br) + H_2O$ (?). Darstellung
er (Frémy, Encycl. chim. 3. 265).

iumbromidammoniak, Bromcadmiumammoniak $CdBr_2$.
rd beim Verdunsten einer Lsg. von $CdBr_2$ in NH_3 erhalten
sberg, P. A. 55. 241). Beim langsamen Verdunsten regel-
Octaëder (Rammelsberg).

$_2$.**4NH$_3$** wird dargestellt durch Behandeln von trockenem $CdBr_2$
Rammelsberg l. c.). Weisses, voluminöses Pulver, das beim
ollständig, beim Lösen in H_2O theilweise zersetzt wird (Ram-
g).

iumbaryumbromid, Bromcadmiumbaryum $CdBr_2.BaBr_2$ +
steht beim freiwilligen Verdunsten einer aus gleichen Mol.
ze bestehenden Lsg. (v. Hauer, A. W. **20**. 40; J. **1856**. 393).
rblose, monokline Kryst. (v. Hauer).

Br$_7$ wird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Morse
s l. c.).

iumoxybromid Cd(OH)Br. Man erh. eine Lsg. von $CdBr_2$
Stunden mit Marmor auf 200° (de Schulten, C. r. **105**.
1677). Blättchen vom SG. 4,87 bei 15° (de Schulten).

iumbromat $Cd(BrO_3)_2 + 2H_2O$ wird beim Behandeln von
g. mit Baryumbromat und Verdunsten neben H_2SO_4 erhalten
sberg, P. A. 55. 74). Durchsichtige, rhombische Säulen, die
Erhitzen in O, Br, CdO und $CdBr_2$ zersetzen; 1 Thl. ist in
kaltem H_2O lösl. (Rammelsberg).

iumbromatammoniak $Cd(BrO_3)_2.3NH_3$. Man leitet in eine
-Lsg. so lange NH_3, bis der anfangs entstandene Nieder-
h wieder gelöst, und verdunstet neben H_2SO_4 (Rammels-
A. 55. 74). Kryst., die sich beim Erwärmen leicht zersetzen
lsberg l. c.).

Cadmium und Jod.

iumjodid, Jodcadmium CdJ_2; MG. 364,78; bildet sich beim
en einer Lsg. von 15 Thln. $CdSO_4$ und 20 Thln. KJ, Aufnehmen
ınd Krystallisiren (A. Vogel, N. Repert. **12**. 393; J. **1864**. 242).

Durch Digestion von Cd mit J und H_2O (Stromeyer l. c.). Wasserhelle, luftbeständige, grosse, sechsseitige, metallglänzende Tafeln, die leicht schmelzen. SG. 4,576 (Bödeker; Grailich, A. W. **27.** 181); 5,986 bei 12°, 5,974 bei 13,5° (Clarke und Knebler; Landolt-Börnstein, Tabellen **1894.** 131). S. 404° (Carnelley); Sied. 708 bis 719° (Carnelley und Carleton-Williams, Soc. **35.** 563). 1 Thl. CdJ_2 löst sich bei

	20	40	60	80	100°	
in	1,08	1,00	0,93	0,86	0,75°	H_2O

(Kremers, P. A. **103.** 57; **104.** 133; **111.** 60; J. **1858.** 40; **1760.** 46; Stromeyer l. c.). SG. der Lsgn. bei 19,5° und einem Gehalt an CdJ_2 auf 100 Thle. H_2O von

21,4	43,7	88,5 Thln.
1,1681	1,3286	1,6139.

Cadmiumkaliumjodid, Jodcadmiumkalium $CdJ_2.2KJ + 2H_2O$ wird durch Auflösen der Salze zu gleichen Mol. in H_2O und Verdunsten über H_2SO_4 erhalten (Croft l. c.). Verzerrte Octaëeder (Croft l. c.). In H_2O sehr llösl.

Cadmiumnatriumjodid, Jodcadmiumnatrium $CdJ_2.2NaJ + 6H_2O$. Man verdunstet eine Lsg. von 2 Mol. NaJ und 1 Mol. CdJ_2 über H_2SO_4 (Croft, Phil. Mag. [3] **21.** 355). Lange, zerfliessliche Prismen (Croft).

Cadmiumammoniumjodid, Jodcadmiumammonium $CdJ_2.2NH_4J + 2H_2O$ (Croft l. c.; Graham-Otto **2.** 830).

Jodcadmiumammoniak, Cadmiumjodidammoniak $CdJ_2.2NH_3$. Man löst CdJ_2 in erw. NH_3 und lässt erkalten (Rammelsberg, P. A. **48.** 153). Kleine Kryst., die beim Lösen in H_2O, sowie beim Erhitzen zersetzt werden (Rammelsberg l. c.).

$CdJ_2.6NH_3$ entsteht beim Behandeln von trockenem CdJ_2 mit NH_3 unter gelindem Erwärmen (Rammelsberg l. c.). Weisses Pulver (Rammelsberg).

Cadmiumstrontiumjodid, Jodcadmiumstrontium $CdJ_2.SrJ_2 + 8H_2O$ bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von gleichen Mol. beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] **21.** 355; J. **1856.** 394). Grosse Kryst., die in trockener Luft verwittern, aus der Luft CO_2 anziehen und beim Erhitzen J abgeben.

Cadmiumbaryumjodid, Jodcadmiumbaryum $CdJ_2.BaJ_2 + 5H_2O$. Man verdunstet eine Lsg. von gleichen Mol. beider Salze (Croft, Phil. Mag. [3] **21.** 355; J. **1856.** 394). Zerfliessliche Kryst. (Croft).

$Cd_{12}J_{23}$ (= $CdJ + 11CdJ_2$) (?) wird der Cl-Verbindung entsprechend dargestellt (Morse und Jones l. c.).

Cadmiumjodat $Cd(JO_3)_2$. Man fällt eine Lsg. Natriumjodat mit Cadmiumacetatlsg. und trocknet den erhaltenen Niederschlag (Rammelsberg, P. A. **44.** 566). Krystallpulver, das beim Erhitzen O, J, CdO und CdJ_2 liefert und in H_2O wenig, in HNO_3 und NH_3 lösl. ist (Rammelsberg).

Cadmiumjodatammoniak $Cd(JO_3)_2.xNH_3$ (?). Man löst $Cd(JO_3)_2$ in NH_3 und überlässt der freiwilligen Verdunstung (Rammelsberg l. c.).

Cadmiumperjodat, Cadmiummesohyperjodat, Tricadmium-
jodat $Cd(JO_4)_2.2CdO + 5H_2O$. Man fällt $CdSO_4$-Lsg. mit $NaJO_4$
mmelsberg, P. A. **134**. 516; J. **1868**. 167). Schweres, weisses
ver.

Monocadmiumperjodat, Cadmiummetahyperjodat $Cd(JO_4)_2$ wird
ch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit heisser, wässeriger Ueber-
säure dargestellt (Rammelsberg l. c.). Schweres, weisses Pulver.

Tetracadmiumperjodat, Cadmiumdihyperjodat $Cd(JO_4)_2.3CdO$
$3H_2O$ wird durch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit Ueberjodsäure
Gegenwart von wenig freier Säure erhalten (Rammelsberg l. c.).
weres, weisses Pulver.

Dicadmiumperjodat, Cadmiumdimesohyperjodat $Cd(JO_4)_2$.
$) + 9H_2O$. Man verdunstet die bei der Darstellung des meta- und
dihyperjodsauren Salzes erhaltenen Mutterlaugen (Rammelsberg
.). Kleine, starkglänzende Kryst., die in H_2O unlösl. sind und beim
hen damit in ein gelbliches Pulver übergehen (Rammelsberg).

Cadmium und Fluor.

Cadmiumfluorid, Fluorcadmium $CdFl_2$; MG. 149,82; entsteht
ch Auflösen von Cadmiumkarbonat in HFl und Eindampfen (Ber-
ius, P. A. 1. 26), durch Einwirkung von HFl auf Cd oder CdO bei
hglut, oder auf $CdCl_2$ bei 800 bis 900° (Poulenie, C. r. **116**. 581).
ystallinische Rinden, schwer in H_2O, leichter in HFl lösl. (Berzelius).
520° (Carnelley). SG. 5,994 (Landolt-Börnstein l. c.); 6,64
oulenie).

Cadmiumammoniumfluorid $CdFl_2.NH_4Fl$ bildet sich beim Behandeln
n $CdFl_2$ mit warmer Lsg. von NH_4Fl_2 (v. Helmolt, Z. f. anorg. Ch.
115).

Cadmium und Schwefel.

Cadmiumsulfid, Schwefelcadmium CdS; MG. 143,68, mit 77,74 Cd
l 22,26 S, findet sich in der Natur kryst. als Greenockit. Dar-
llung. Durch Zusammenschmelzen von Cd und S nur schwierig
stellbar, leichter im kryst. Zustande, wenn statt des Metalls CdO
gewendet wird (Sidot, C. r. **62**. 999; J. **1866**. 4). Man leitet
ckenen H_2S über stark erh. $CdCl_2$ (Durocher, C. r. **32**. 823; J. **1853**.
. Durch Fällen einer Cd-Lsg. durch H_2S oder Schwefelalkali (Stro-
yer, Schw. **22**. 362; Gilb. **60**. 193). Durch Zusammenschmelzen
n $CdSO_4$ mit $CaFl_2$ und BaS zu gleichen Theilen (Deville und
oost, C. r. **52**. 1304; J. **1861**. 5). Durch Erhitzen von Cd mit
sseriger SO_2 im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° (Geitner,
129. 350; J. **1864**. 142; vergl. Uhl, B. **1890**. 2153). In kryst. Zu-
nde wird es ausserdem erhalten durch Schmelzen des mit H_2S
altenen Niederschlages bei anfangender Weissglut oder durch Zu-
nmenschmelzen des gut getrockneten CdS mit 5 Thln. K_2CO_3, 5 Thln.

S und Auswaschen der Schmelze mit H_2O (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367). Kolloidales CdS entsteht beim Fällen einer ammoniakalischen Lsg. von $CdSO_4$ mit H_2S, Auswaschen des Niederschlages, Suspendiren in H_2O und weiteres Einleiten von H_2S; man erhält schliesslich eine goldgelbe, fluoreszirende Lsg. (Prost, Belg. Acad. Bl. [3] 14. 312).

Je nach der Darstellung ein pomeranzengelbes, beim Erhitzen bis zum Glühen braun, dann karminroth werdendes Pulver oder hexagonale Kryst. (glimmerartige Blättchen). Die künstlich dargestellten Kryst. weichen durch ihre holoëdrischen und hemiëdrischen Formen von dem hemimorphen Greenockit ab; die Kryst. des letzteren sind halbdurchsichtig und glänzend. Härte 3,5; SG. 4,8 bis 4,908 (Breithaupt). SG. des künstlich dargestellten CdS 4,5 bis 4,605 (Schüler, Karsten, Clarke); 3,906 (17°, citronengelb); 4,513 (19°, hochroth) (Klobukow). Bildungswärme 33950 cal. (Thomsen, J. pr. 2. 19, 1 bis 21). In verd. HCl wenig, llösl. in konz. HCl, HNO_3 und in kochender, verd. H_2SO_4 (Stromeyer l. c.; Meisser, A. W.; v. Hofmann, A. 115. 286; J. 1860. 659). Liefert bei Weissglut Oxyd (Regnault); verblasst in feuchter Luft, nicht in trockener, durch Einwirkung des Lichtes (Richardson, Ch. N. 54. 262). In Schwefelammonium nicht, in NH_3 nur wlösl. (Wackenroder, Rep. Pharm. 46. 226; Ditte, C. r. 85. 402; Fresenius, Fr. 20. 236). Wird in der Malerei verwendet.

Cadmiumpentasulfid CdS_5. Man fällt eine neutrale Cd-Lsg. mit Kaliumpentasulfid (Schiff, A. 115. 74; J. 1860. 84). Hellgelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe Masse (Schiff).

Cadmiumsulfit $CdSO_3$ bildet sich beim Lösen von Cd in wässeriger SO_2 neben viel CdS (Fordos und Gélis, C. r. 16. 1070). Durch Einleiten von SO_2 in in H_2O suspendirtes Cadmiumkarbonat und Abdampfen (Rammelsberg, P. A. 67. 256). Krystallinische, in H_2O schwer-, in Säuren llösl. Masse, die beim Erhitzen in SO_2, CdO, CdS und $CdSO_4$ zerfällt (Rammelsberg l. c.).

$CdSO_3 + 2H_2O$. Man löst $CdCO_3$ in wässeriger SO_2 und fällt mit absolutem Alk. (Muspratt, Phil. Mag. [3] 30. 414; A. 64. 222). Kleine silberglänzende Kryst. (Muspratt; vergl. Denigés, Bl. [3] 7. 569).

Cadmiumammoniumsulfit $CdSO_3(NH_4)_2.SO_3$. Man leitet SO_2 in eine Lsg. von $CdCl_2$ in NH_3 (Schüler, A. 87. 34; J. 1853. 367). Weisser, krystallin., in H_2O wlösl. Niederschlag, der in wässeriger SO_2 etwas lösl. ist und beim Erhitzen an der Luft unter Entwickelung von $(NH_4)_2SO_3$ einen Rückstand aus CdO und $CdSO_4$ hinterlässt (Schüler).

Cadmiumsulfitammoniak $CdSO_3.NH_3$ wird beim Erkalten einer Lsg. von $CdSO_3$ in heissem NH_3 erhalten (Rammelsberg, P. A. 67. 256). Kleine, glänzende Prismen oder Krystallpulver; H_2O bewirkt Zersetzung (Rammelsberg).

Cadmiumdithionat $CdS_2O_6 + 6H_2O$ wird durch Behandeln von Cadmiumkarbonat mit wässeriger Dithionsäure erhalten (Heeren, P. A. 7. 183). Krystallin., an der Luft zerfliessende, in H_2O llösl. Masse (Heeren l. c.).

Cadmiumdithionatammoniak $CdS_2O_6.4NH_3$ entsteht durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von Cadmiumdithionat in erw. NH_3

(Rammelsberg, P. A. 58. 298). Sehr leicht zersetzliches Krystallpulver (Rammelsberg).

Cadmiumtetrathionat CdS_4O_6 (?). Man behandelt eine Lsg. von tetrathionsaurem Blei mit $CdSO_4$ (Kessler, P. A. 74. 249; J. 1847/48. 376). Sehr zerfliessliche Kryst. (Kessler).

Cadmiumsulfat $CdSO_4$; MG. 207,52; wird durch Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung auf dunkle Rothglut erhalten; weisses hygroskopisches Pulver (Frémy, Encycl. 3. 285). SG. 4,72 (15°) (Landolt-Börnstein, Tabellen **1894**. 131).

$CdSO_4 + H_2O$. Man dampft eine Lsg. von $CdSO_4$ mit überschüssiger Säure ein, oder fügt H_2SO_4 zu einer siedend ges. Lsg. von $CdSO_4$ (v. Hauer l. c.; Kühn, A. P. [2] 50. 286; J. **1847/48**. 436). Krystallin. Krusten, die bei 100° alles H_2O verlieren (v. Hauer l. c.).

$3CdSO_4 + 8H_2O$; MG. 894,40; erhält man durch anhaltendes Kochen von fein vertheiltem Cd mit verd. H_2SO_4, leichter und schneller durch Auflösen von Cadmiumkarbonat in verd. H_2SO_4 und freiwilliges Verdunsten der Lsg. (Stromeyer, Schw. **22**. 362; v. Hauer, A. W. **15**. 23; **17**. 331; **25**. 135; J. **1855**. 390; Meissner, Gilb. 59. 99). Grosse, durchsichtige, monokline Kryst. von tafelförmigem Habitus (Rammelsberg, Krystallogr. Chem. Berlin **1855**. 103; Die neuesten Forschungen in d. kryst. Chem. **1857**. 49). Die Kryst. verwittern an der Luft, verlieren bei 100° 11,81% H_2O und bei schwachem Glühen alles H_2O. 1 Thl. H_2O löst bei 23° 0,59 Thle. wasserfreies $CdSO_4$, diese Lsg. kocht bei 102°. SG. des Salzes 3,05 (Giesecke); 2,939 (Buignet); 3,05 (Bödeker). H reduzirt es bei Rothglut zu CdS (Schüler, A. **87**. 34; J. **1853**. 367).

$2CdSO_4 + 5H_2O$ wird aus heissen $CdSO_4$-Lsgn. als ein scheinbar in regulären, sechsseitigen Pyramiden kryst. Salz erhalten (Rose, P. A. 85. 305).

Cadmiumkaliumsulfat $CdSO_4.KSO_4 + 2H_2O$. Gleiche Mol. beider Salze werden in H_2O gelöst und die Lsg. eingedampft (v. Hauer, P. A. 133. 176). Grosse, trikline Kryst. (v. Hauer), die an der Luft verwittern (Krenner, P. A. **133**. 177).

$2CdSO_4.K_2SO_4 + 3H_2O$ wird beim Auflösen der beiden Salze in H_2O und freiwilligem Verdunsten erhalten (v. Hauer, P. A. **133**. 176; J. **1868**. 246). Gut ausgebildete, durchsichtige, glänzende, luftbeständige, monokline Kryst. (v. Hauer l. c.; Krenner, P. A. **133**. 178).

$CdSO_4.K_2SO_4 + 4H_2O$ (Wyrouboff, Ch. Z. [1891] **100**. 1836).

$CdSO_4.K_2SO_4 + 6H_2O$. Man sättigt eine Lsg. von Kaliumbisulfat mit $CdCO_3$, fügt etwas H_2SO_4 hinzu und überlässt der freiwilligen Verdunstung (v. Hauer, P. A. 133. 176). Sehr leicht verwitternde Kryst. (v. Hauer l. c.; Schiff, A. **115**. 74; J. **1860**. 84).

Cadmiumnatriumsulfat $CdSO_4.Na_2SO_4 + 2H_2O$ wird aus einer sehr konz. Lsg. beider Salze in H_2O erhalten (v. Hauer, P. A. 133. 176). Kleine Krystallwarzen (v. Hauer).

Cadmiumammoniumsulfat $CdSO_4.(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ wird beim freiwilligen Verdunsten einer Lsg. beider Salze im entsprechenden Verhältniss erhalten (v. Hauer, A. W. **15**. 23; **17**. 331; J. **1855**. 390; Schiff, A. **104**. 325; J. **1857**. 219). Kleine, monokline, luftbeständige Kryst., die sich schwer trocknen lassen, neben H_2SO_4 verwittern, bei 100° alles Krystallwasser verlieren, und auf höhere T. erh. zunächst schmelzen,

dann H_2O und $(NH_4)_2SO_4$ verlieren und schliesslich, unter Verlust von H_2SO_4, ein basisches Sulfat hinterlassen. SG. 2,073 (v. **Hauer**, **Schiff** l. c.; Rammelsberg, A. W. 15. 23; J. **1855**. 391).

$CdSO_4.3(NH_4)_2SO_4$ entsteht beim Lösen von CdO in $(NH_4)_2SO_4$ (Wells, Am. 9. 304).

Cadmiumsulfatammoniak $CdSO_4.6NH_3$ wird beim Behandeln von trockenem $CdSO_4$ mit NH_3 erhalten; 100 Thle. $CdSO_4$ nehmen 48,69 Thle. NH_3 auf (H. Rose, P. A. **20**. 152). Weisses Pulver, das sich in H_2O unter Abscheidung von CdO löst und beim Glühen unter Sublimation von geringen Mengen $(NH_4)_2SO_4$ NH_3 entwickelt (H. **Rose** l. c.).

$CdSO_4.4NH_3 + 2H_2O$. Man leitet NH_3 in eine abgekühlte Lsg. von $CdSO_4$ (Wells, Am. **9**. 304). Grosse, tafelförmige Gebilde mit schwachem NH_3-Geruch.

$CdSO_4.4NH_3 + 4H_2O$ entsteht beim Eingiessen einer Lsg. von $CdSO_4$ in alkoholisches Ammoniak (Malaguti und Sarzeau, A. ch. [3] **9**. 431; Müller, A. **149**. 70). Kleine gelbe Kryst. (**Malaguti** und Sarzeau); kurze sechsseitige Prismen (Müller). Geben an der Luft NH_3 ab und zersetzen sich beim Lösen in H_2O.

Cadmiummagnesiumsulfat $CdSO_4.MgSO_4 + 6H_2O$. Man neutralisirt verd. H_2SO_4 halb mit $CdCO_3$, halb mit $MgCO_3$ und verdunstet die erhaltene Lsg. neben H_2SO_4 (Schiff, A. **104**. 325; **107**. 64; J. **1857**. 219). Weisses Pulver (Schiff l. c.).

$CdSO_4.MgSO_4 + 14H_2O$ wird wie die Verbindung mit $6H_2O$ dargestellt, man überlässt aber die Lsg. der freiwilligen Verdunstung. Leicht verwitternde, verschobene, vierseitige Säulen vom SG. 1,983, die beim Erhitzen 43,1% H_2O verlieren (Schiff l. c.).

$CdSO_4.CdO + 2H_2O$. Man fällt 1/3 der Lsg. von $CdSO_4 + H_2O$ unvollkommen mit KOH und kocht den Niederschlag mit der übrigen Lsg. (Kühn, A. P. [2] 50. 286; J. **1847/48**. 436; Schw. **60**. 344). Durch starkes Rothglühen von $CdSO_4 + H_2O$ (Stromeyer, Schw. **22**. 362). Schwer in H_2O lösl. Krystallschuppen (Stromeyer).

$CdSO_4CdO + 5H_2O$ (?) bildet sich aus heissen Lsgn. von $CdSO_4$ (Rose, P. A. 85. 305). Sechsseitige Pyramiden, die an der Luft nicht verwittern und bei 100° das H_2O fast ganz verlieren (Rose l. c.).

Cadmiumsulfokarbonat. Calciumsulfokarbonat erzeugt in Cd-Lsg. einen citronengelben, in H_2O etwas lösl. Niederschlag (Berzelius. Gmelin-Kraut 1875. 3. 69).

Cadmium und Stickstoff.

Cadmiumnitrid, Stickstoffcadmium (?) bildet sich bei der Elektrolyse von mit NH_4Cl versetztem H_2O durch eine Grove'sche Batterie, deren Kathode aus einem Pt-Draht und deren Anode aus einer Cd-Kugel besteht. Krystallin. Masse vom SG. 4,8, die beim Erhitzen N entwickelt (Grove, Phil. Mag. J. **19**. 99; P. A. **54**. 101).

Cadmiumnitrit $Cd(NO_2)_2 + H_2O$ entsteht beim Behandeln einer $CdSO_4$-Lsg. mit Baryumnitrit und Verdunstenlassen (**Lang**, Sv. Vet. Akad. Handl. 1860; J. **1862**. 99). Gelbe, krystallin. Masse (**Lang** l. c.).

Cadmiumkaliumnitrit $Cd(NO_2)_2 . KNO_2$ wird durch Eindampfen eines Lösungsgemisches beider Salze dargestellt (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 160). Schwach gelbgefärbte, luftbeständige Würfel; in H_2O leicht, in Alk. wlösl. (Hampe).

$Cd(NO_2)_2 . 2KNO_2$ wird beim Eindampfen der Mutterlauge von $Cd(NO_2)_2 . KNO_2$ erhalten (Hampe l. c.) oder aus einem Lösungsgemisch von Kaliumacetat und Cadmiumnitrit (Lang, Sv. Vet. Acad. Hdl. 1860; J. 1862. 99). Starkglänzende, schiefe vierseitige Prismen, in H_2O lösl., in Alk. unlösl. (Lang, Hampe).

$Cd(NO_2)_2 CdO$. Man behandelt $Cd(NO_2)_2 + H_2O$ mit H_2O oder absolutem Alk. (Hampe, A. 125. 334; J. 1863. 160). Weisses, in H_2O unlösl. Pulver (Hampe).

Cadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$; MG. 371,40; wird durch Auflösen von Cd, CdO oder $CdCO_3$ in HNO_3, Filtriren und Eindampfen der Lsg. dargestellt (Stromeyer; Meissner; v. Hauer l. c.; Children, Phil. Mag. 259. 63; Schw. 24. 441). Strahlig zusammengehäufte Säulen und Nadeln, SG. 2,455 (Clarke, Landolt-Börnstein); an der Luft zerfliesslich, schmilzt bei 100° im Krystallwasser (v. Hauer), nach Ordway (Sill. Am. J. [2] 27. 14; J. 1859. 115) schon bei 59,5°; die Lsg. im Krystallwasser siedet bei 132°. In H_2O und Alk. lösl. SG. der wässerigen Lsgn. (Franz, J. pr. [2] 5. 274) bei 17,5° und bei einem Prozentgehalt an $Cd(NO_3)_2$

5	10	15	20	25	30	35	40
1,0528	1,0978	1,1516	1,2134	1,2842	1,3566	1,4372	1,5372.

Cadmiumnitratammoniak $Cd(NO_3)_2 . 6NH_3 + H_2O$. Man löst $Cd(NO_3)_2$ in 20%igem NH_3 (Wells, Am. 9. 304). Kryst., die beim Erhitzen unter Verlust von H_2O sich schwärzen und unter leichter Explosion sich zersetzen (Wells l. c.).

$Cd(NO_3)_2 . CdO$ (?) entsteht beim Auflösen von CdO in konz. Cadmiumnitratlsg. (L. Wells, Am. 9. 304; J. 1887. 534; Klinger, J. 1885. 489). Dünne Krystallschuppen.

$2Cd(NO_3)_2 . 3CdO + 8H_2O$ wurde erhalten durch Erhitzen des neutralen Nitrates mit $6H_2O$ im Rohre auf 100 bis 350° unter Zusatz von Marmorstückchen; Blätter (Rousseau und Tite, C. r. 114. 1184).

Cadmium und Phosphor.

Cadmiumphosphid, Phosphorcadmium Cd_2P. Man erh. feinen Cd-Draht längere Zeit mit P (Emmerling, B. 1879. 152; J. 1879. 232). Graue, stellenweise silberweisse, zusammengesinterte Masse (Emmerling l. c.; vergl. auch Stromeyer, Schw. 22. 362; Vigier, Bl. 1861. 5; J. 1861. 117).

Cd_3P_2 und **CdP_2**. Durch Einwirkung von P-Dampf auf rothglühendes Cd, CdO oder $CdCO_3$ werden beide Phosphide gleichzeitig erhalten (Renauld, C. r. 76. 283; J. 1873. 276). Cd_3P_2 hat das Aussehen der entsprechenden Zn-Verbindung und entwickelt nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. CdP_2 bildet kleine rothe Kryst., zuweilen auch indigblaue Lamellen, die beim Kochen mit HCl unter

Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in unterphosphorige Säure, $CdCl_2$ und einen schön gelben P-haltigen Körper zerlegt werden (Renauld l. c.; Vigier, Bl. **1861.** 5; J. **1861.** 117).

Cadmiumhypophosphit $Cd(H_2PO_2)$ (?). Man behandelt $CdCO_3$ mit wässeriger unterphosphoriger Säure (H. Rose, P. A. **12.** **91**). Kleine Kryst., die beim Erhitzen unter Sublimation von P und Entwickelung von H und Phosphorwasserstoff Cadmiumphosphat und amorphen P (?) liefern (H. Rose l. c.).

Cadmiumcalciumhypophosphit entsteht beim Kochen von Cadmiumoxalat mit Calciumhypophosphit und H_2O (H. Rose, P. A. **12.** 294). Krystallin. Masse, die beim Erhitzen leicht entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt (H. Rose).

Cadmiumphosphit $CdHPO_3$ entsteht beim Behandeln von $CdSO_4$ mit Natrium- oder Ammoniumphosphit (Rammelsberg, P. A. **132.** 488; H. Rose, P. A. **9.** 41). Weisses Pulver, das neben H_2SO_4 ca. 5% H_2O, bei 200° weitere 5% verliert, beim Glühen H entwickelt und ein Gemenge von Cadmiumpyrophosphat, Phosphorcadmium und metallischem Cd hinterlässt (Rammelsberg l. c.).

Cadmiumorthophosphat $CdHPO_4$ (?). Man fällt ein Cd-Salz mit Na_2HPO_4 oder erh. Cadmiumpyrophosphat mit H_2O auf 280 bis 300° im zugeschmolzenen Rohre (Stromeyer, Schw. **22.** 362). Weisses, in H_2O unlösl. Pulver, das bei Weissglut zu einem durchsichtigen Glase schmilzt (Stromeyer).

$Cd(H_2PO_4)$ (?) entsteht beim Erhitzen von Cadmiumpyrophosphat mit H_2O auf 280 bis 300° im zugeschmolzenen Rohre, Filtriren und Eindampfen der erhaltenen Lsg. (Reynoso, A. ch. [3] **45.** 107; J. **1852.** 319). Gummiartige Masse (Reynoso).

Cadmiumammoniumphosphat $4(Cd.NH_4PO_4) + 5H_2O$. Eine neutrale Cd-Lsg. tropft man in eine Ammoniumphosphatlsg. (S. Drewsen. Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 74). Der anfangs sehr voluminöse Niederschlag verwandelt sich im Laufe von 24 Stunden in perl- bis seidenglänzende Krystallschuppen, die in NH_3 und Säuren llösl. sind (Drewsen).

Cadmiumpyrophosphat $Cd_2P_2O_7$. Eine Lsg. von $CdSO_4$ fällt man mit Natriumpyrophosphat (Reynoso, A. ch. [3] **45.** 107; J. **1852.** 319). Weisses Pulver, das durch Glühen im H-Strom Reduktion erleidet und mit H_2O im zugeschmolzenen Rohre auf 280 bis 300° erh. in saures und neutrales Cadmiumorthophosphat zerfällt. In NH_3, Säuren und einer Lsg. von Natriumpyrophosphat lösl. (Reynoso l. c.; Schwarzenberg, A. **65.** 153; J. **1847/48.** 349).

Cadmiummetaphosphat $Cd(PO_3)_2$ (?). Man versetzt eine Lsg. von Cadmiumnitrat mit Metaphosphorsäure und NH_3 und entfernt einen Ueberschuss der letzteren durch Stehenlassen der Lsg. an der Luft (Persoz, A. ch. **56.** 334). Weisser Niederschlag (Persoz).

Phosphorsalz löst CdO zu einem in der Hitze klaren, beim Abkühlen milchweissen Glase (Berzelius, Gmelin-Kraut 1875. 6. Aufl. 3. 81).

Cadmiumthiophosphat $Cd_3P_2S_8$ entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf $CdCl_2$ oder CdS; weisses, kryst. Pulver, das sich leicht in CdS und P_2S_5 zersetzt (Glatzel, Z. f. anorg. Ch. **4.** 186).

Cadmium und Arsen.

Cadmiumarsenid, Arsencadmium Cd_3As wird durch Reduktion des Cadmiumarseniates mit KCN erhalten (Descamps, C. r. **86**. 1022; J. **1878**. 232). Weisse, schwach röthliche, metallische Masse vom SG. 6,26 (Descamps).

Cadmiumarseniat $Cd_3(AsO_4)_2$. Man fällt eine Lsg. von $CdSO_4$ mit Trinatriumarseniat (Salkowsky, J. pr. **104**. 129; J. **1868**. 231). Gallertartiger Niederschag, der bei 100° getrocknet beim Glühen 4,19% H_2O verliert (Salkowsky).

$Cd_2(AsO_7)_2.CdO + 5H_2O$ (?) wird durch Fällen einer Lsg. von $CdSO_4$ mit $Na_2HAsO + 12aq$ dargestellt (Salkowsky l. c.). Gallertartiger Niederschlag, der bei 120° noch kein H_2O verliert.

$CdH.AsO_4 + H_2O$ wird beim Eindampfen von CdO mit Arsensäurelsg. erhalten (Demel, B. **1879**. 1279). Feine, weisse, starkglänzende Nadeln (Demel).

Cadmiumkaliumarseniat $2CdO.K_2O.As_2O_5$ wird dargestellt durch Einwirkung von Kaliumarseniat auf CdO (Lefèvre, C. r. **110**. 405 bis 408).

Cadmiumnatriumarseniat $CdO.2Na_2O.As_2O_5$ wird durch Einwirkung von Natriumarseniat auf CdO erhalten (Lefèvre, C. r. **110**. 405 bis 408).

$CdO.4Na_2O.3As_2O_5$ (Lefèvre l. c.).

Cadmiumsulfarsenit, Arsencadmiumtrisulfid $Cd_3(AsS_3)_2$ (?) bildet sich beim Fällen eines Cd-Salzes durch die ges. Lsg. von Arsentrisulfid in Schwefelammonium (Berzelius, P. A. **7**. 146). Blassgelber, nach dem Trocknen pomeranzengelber Niederschlag, der in der Hitze halbflüss. wird und unter Verlust von Schwefelarsen ein Gemenge von CdS und Schwefelarsen als dunkelgelbes Pulver zurücklässt (Berzelius).

Cadmiumsulfarseniat, Cadmiumarsenpentasulfid $Cd_3(AsS_4)_2$ (?) entsteht durch Fällen einer neutralen Cd-Lsg. mit Trinatriumsulfarseniat Na_3AsS_4 (Berzelius, P. A. **7**. 88). Hellgelbes Pulver (Berzelius).

Cadmium und Antimon.

Cadmiumsulfantimoniat, Cadmiumantimonpentasulfid $Cd_3(SbS_4)_2$. Man fällt ein Cd-Salz mit einer Lsg. von Schlippe'schem Salz Na_3SbS_4 (Rammelsberg, P. A. **52**. 236). Pomeranzengelber Niederschlag (Rammelsberg).

Cadmium und Kohlenstoff.

Cadmiumkarbonat $CdCO_3$; MG. 171,55. Man fällt die Lsg. eines Cd-Salzes mit Alkalikarbonat oder behandelt CdO in entsprechender Weise mit CO_2 (Stromeyer, Schw. **22**. 362; H. Rose, P. A. **85**. 304;

J. 1852. 307). Weisses, in H_2O unlösl. Pulver vom SG. 4,4938 (Stromeyer); 4,258 (Landolt-Börnstein); verliert bis auf 300° erh. keine CO_2.

Cadmiumcyanid, Cyancadmium $Cd(CN)_2$ wird durch Fällen einer ges. $CdSO_4$-Lsg. mit einer stark konz. Lsg. von KCN und Auswaschen des Niederschlages mit H_2O erhalten (Joannis, A. ch. [5] **26**. 506). Amorph. 100 Thle. H_2O lösen bei 15° 1,7 Thle. (Fresenius; Haidlen, A. **43**. 134; Schüler, A. **87**. 46).

Cadmiumkaliumcyanid, Cyancadmiumkalium $Cd(CN)_2.2KCN$ wird beim Auflösen von CdO oder $CdCO_3$ in KCN erhalten (Rammelsberg, Berz. J. **17**. 165).

Cadmiumbaryumcyanid, Cyancadmiumbaryum $3Cd(CN)_2.2Ba(CN)_2$. Darstellung siehe Weselsky (B. **2**. 590).

$2Cd(CN)_2CdO + H_2O$ wird beim Behandeln von überschüssigem CdO mit HCN erhalten (Beilstein, 1112).

Cadmiumrhodanid, Rhodancadmium, Sulfocyancadmium $Cd(SCN)_2$. Man behandelt Cadmiumkarbonat mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure (Meitzendorff, P. A. **56**. 63). Glänzende Kryst. (Meitzendorff).

Cadmiumferrocyanid, Ferrocyancadmium $Cd_2Fe(CN)_6$ wird aus einer Cd-Lsg. durch $K_4Fe(CN)_6$ gefällt (Wittstein, Rep. Pharm. **63**. 314). Weisser Niederschlag.

Cadmiumferricyanid, Ferricyancadmium $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$ entsteht beim Fällen einer Cd-Lsg. mit $K_6Fe_2(CN)_{12}$ (Wittstein). Blassgelber Niederschlag.

Cadmium und Silicium.

Cadmiumsilicofluorid, Fluorsiliciumcadmium bildet sich beim Auflösen von CdO in Kieselfluorwasserstoffsäure (Berzelius, P. A. **1**. 199). Lange, durchsichtige, in H_2O llösl. Säulen, die in warmer Luft verwittern (Berzelius).

Cadmiumhydrosilikat $2(CdO.SiO)_2 + 3H_2O$ bildet sich, wenn man das feste Hydrat des Cadmiumnitrates (?) im geschlossenen Glasrohr auf ca. 300° erh.; mikroskopische, zu Schuppen vereinte Nadeln (?), deren SiO_2 aus dem Glase stammt (Rousseau und Tite, C. r. **114**. 1262).

Cadmium und Zirkonium.

Cadmiumzirkoniumfluorid, Fluorzirkoniumcadmium $2CdFl_2.ZrFl_4 + 6H_2O$ wird aus einem Lösungsgemisch der beiden Salze erhalten (Marignac, A. ch. [3] 60. 257; J. **1860**. 139). Monokline Kryst. (Marignac).

$CdFl_2.2ZrFl_4 + 6H_2O$ wird wie das vorige unter Anwendung eines Ueberschusses von $ZrFl_4$ erhalten (Marignac l. c.). Fächerförmige Krystalllamellen.

Cadmium und Zinn.

Cadmiumzinnfluorid, Fluorzinncadmium $CdFl_2.SnFl_4 + 6H_2O$ wird aus einem Lösungsgemisch beider Salze erhalten (Marignac, A. Min. [5] 15. 261; J. 1859. 112). Hexagonale Säulen (Marignac).

Cadmium und Kalium, Natrium, Ammonium.

Cadmiumkaliumoxyd entsteht beim Auflösen von CdO in geschmolzenem KOH (Meunier, C. r. 80. 557; J. 1866. 224). Perlglänzende Krystallschuppen, die in H_2O unlösl. sind und sich in Berührung damit allmählich zersetzen (Meunier l. c.; C. r. 63. 330).

Cadmiumnatriumoxyd wird beim Auflösen von CdO in geschmolzenem NaOH erhalten (Meunier, C. r. 60. 547, 1232).

Cadmiumoxydammoniak. CdO löst sich leicht in NH_3 (Stromeyer, Schw. 22. 362; Gilb. 60. 193; Wackenroder, A. 41. 319).

Legirungen.

Cadmium-Wismuth. Die beiden Metalle lassen sich in den verschiedensten Verhältnissen zusammenschmelzen (Matthiessen, P. A. 110. 21; J. 1860. 114). Die Legirung CdBi besitzt das SG. 9,388 bei 15°; CdBi 9,554 bei 13,4°; $CdBi_4$ 9,669 bei 14,8°; $CdBi_8$ 9,737 bei 14,7°; $CdBi_{12}$ 9,766 bei 15,4°; Cd_2Bi 9,195 bei 15,5°; Cd_3Bi 9,079 bei 13,1°. Nur Cd_2Bi und Cd_3Bi zeigen beim Abkühlen der geschmolzenen Masse eine unbedeutende Zusammenziehung (Matthiessen l. c.; Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 89).

Cadmium-Zinn entsteht beim Zusammenschmelzen beider Metalle (Wood, Ch. N. 6. 135). $CdSn_2$ schmilzt bei S. 173,8°, SG. 7,690 bei 12,9° (Matthiessen l. c.). Rudberg und Matthiessen bestimmten das SG. der folgenden Legirungen: CdSn 7,904 bei 13,2°; $CdSn_4$ 7,489 bei 15°; $CdSn_6$ 7,834 bei 12,7°; Cd_2Sn 8,139 bei 11,1°; Cd_4Sn 8,336 bei 14,5°; Cd_6Sn 8,432 bei 15,0°. Die Cadmium-Zinnlegirungen sind sehr dehnbar (Wood).

Cadmium-Wismuth-Zinn. Durch Zusammenschmelzen der Metalle erhalten (v. Hauer, J. pr. 94. 436; J. 1865. 236). Ziemlich hart und weniger dehnbar als Cadmium-Zinn. Die Legirungen von 1Cd, 3Bi, 2Sn und 2Cd, 5Bi, 1Sn schmelzen bei 95° (v. Hauer l. c.).

Stavenhagen.

Blei.

Pb; AG. 206,39; MG. wahrscheinlich entsprechend Pb_2; W. 2 und 4.

Geschichtliches. Ob Pb den Israeliten bekannt war, ist nach Kopp (Geschichte der Chemie. 4. 131) fraglich; jedenfalls wurden damals Pb und Sn oft verwechselt. Sicher wird Pb von Plinius als Plumbum nigrum beschrieben. Die Römer benutzten es zur Herstellung von Röhren, die sie mit einer Legirung von 2 Thln. Pb und 1 Thl. Sn lötheten (Kopp l. c.). Von den Griechen wurde Pb in grösserem Maassstabe in Laurion bergmännisch gewonnen und verarbeitet (Blömeke B. H. Z. 48. 93).

Vorkommen. Als Seltenheit findet sich gediegenes Pb in Zomelahuakan, Mexiko (Nöggerath, Ztschr. d. D. geol. Gesellsch. 6. 678), im Basalttuff von Rautenberg in Mähren (v. Reichenbach, Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt. 1859. 53), bei Pajsberg in Wermland (Igelström, B. H. Z. 25. 21; Hamberg, Z. Kryst. 17. 253), am Lake superior (Chapman, Phil. Mag. [4] 31. 176), in der Kirgisensteppe mit Schwerspath und Weissbleierz in Hornstein, und in den Goldseifen von Katharinenburg in Körnern mit Gold, Magneteisen und Eisenglanz (Kokscharow, J. Min. 1875. 873), in der Mangan- und Eisenerzgrube Sjögrufvan, Grythhyttan, Schweden, als Häutchen und Schuppen im Urdolomit (Igelström, J. Min. 1889. 2. 32). Ausserhalb der Erde wurde Pb in einer Meteormasse aus der Wüste Tarapaca (Greg Phil. Mag. [4] 10. 12) und in der Sonnenatmosphäre gefunden (Lockyer, Proc. R. Soc. 21. 285). Das letztere Vorkommen konnte durch drei Spectrallinien sichergestellt werden (Lockyer l. c. 27. 279) und wurde auch später bestätigt (Hutchins und Holden, Phil. Mag. [5] 24. 325); in der Sonne findet es sich wahrscheinlich in atomistischer Form (Lockyer l. c.).

Von Bedeutung für die Gewinnung von Pb im Grossen ist eigentlich nur der Bleiglanz PbS, der kryst., krystallin., auch blätterig, strahlig, körnig, derb an einzelnen Orten in grossen Mengen auftritt, so im sächsischen Erzgebirge, am Harz, in Westfalen, in Kärnthen, Belgien, England, Spanien, Frankreich, Italien, Nordamerika, Mexiko. Die grösste Menge Pb liefern gegenwärtig die Vereinigten Staaten Nordamerikas; Spanien produzirt etwa 25% der Gesammtmenge (Blömeke l. c.

Von Mineralien, die nur nebensächliche Bedeutung für die Gewinnung haben, sind zu nennen: Cerussit $PbCO_3$; Anglesit $PbSO_4$; Pyromorphit $3Pb_3(As,P)_2O_8 + Pb(Cl,Fl)_2$; Stolzit $PbWoO_4$; Wulfenit $PbMoO_4$; Krokoit $PbCrO_4$ u. s. w. Ferner enthalten viele Fahlerze und ähnliche Mineralien Pb in der Form von Sulfosalzen des As und Sb; derartige Pb-Vorkommen gelangen auch zur hüttenmännischen Benutzung.

Von anderen Vorkommen seien erwähnt: der Pb-Gehalt von Mineralwässern (Will, A. **61**. 192), des Meerwassers, der Asche von Fucus-Arten, in welchen bis 0,0018% gefunden wurde (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] **28**. 129). Pflanzen, die auf Pb-haltigem Boden wachsen, nehmen durch die Wurzeln Pb auf, das in die Gewebe übergeht, ohne im Wachsthum und der Ernährung der Pflanzen eine Störung zu veranlassen (Klien, D. **221**. 287; Phillips, Ch. N. **46**. 224). Ueber Vorkommen im thierischen Organismus vergl. die Litteraturzusammenstellung in Gmelin-Kraut 6. Aufl. 3. 203).

Darstellung im Grossen. Die Reduktion des natürlich vorkommenden Karbonates oder des bei hüttenmännischen Prozessen (siehe unten) gewonnenen Oxydes PbO, auch Bleiglätte genannt, erfolgt durch Niederschmelzen mit Kohle, oft unter Zusatz von Kalk, in Schacht- oder Flammöfen (vergl. Percy, Metallurgie des Bleies, bearbeitet von Rammelsberg, 1872. 300). Auch Bleiphosphate werden durch Kohle vollständig zu reinem Pb reduzirt (Percy l. c. 47).

Die Verarbeitung des Bleiglanzes, des wichtigsten Pb-Erzes, erfolgt nach zwei chemisch wesentlich verschiedenen Methoden: entweder wird durch Rösten, d. i. Erhitzen unter Luftzutritt, ein Gemenge von PbO, $PbSO_4$ und PbS hergestellt und dieses bei Luftabschluss auf sich selbst wirken gelassen, oder es erfolgt die Zersetzung des PbS durch Fe, das mehr Verwandtschaft zum S hat als Pb.

Die erste Methode strebt an, dass durch Oxydation thunlichst solche Mengen von $PbSO_4$ und PbO entstehen, dass dieselben nach: $PbSO_4 + PbS = Pb_2 + 2SO_2$ oder $2PbO + PbS = Pb_3 + SO_2$ metallisches Pb geben können (Bouhy, A. Min. [6] **17**. 159); eine andere Deutung, die von Gruner früher gegeben worden war und der zufolge nach: $Pb_2S + 2PbO = 4Pb + SO_2$ aus einem zuerst gebildeten Subsulfid Pb entstehen sollte, ist wegen der Nichtexistenz des Pb_2S unwahrscheinlich. Dieses Prinzip der Pb-Gewinnung ist besonders in England, Spanien, Kärnthen im Gebrauche. Die grössten Ausbeuten werden im Bleiberger Ofen mit 96% des Pb der Charge erzielt, die kleinsten im spanischen Ofen mit 80,5% (Percy l. c. 186). Nach Hannay (Ch. N. **67**. 291; **69**. 195) ist die Theorie des Pb-Prozesses vielfach unrichtig. Die Produkte, die weniger S enthalten, als der Formel PbS entspricht, sind Gemische von PbS und Pb, aus denen PbS durch langsame Abkühlung auskryst. werden kann, indess reines Pb zurückbleibt. Die Reaktion $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ findet nicht statt, sondern es erfolgt Bildung einer flüchtigen Verbindung PbS_2O_2, die auch beim Erhitzen von Bleiglanz in Luft unter Entstehung eines Rauches eintritt, während beim Erhitzen in H oder N keine Veränderung erfolgt. Der richtige Ausdruck für die Vorgänge im Bleiofen soll sein:

$$24PbS + 22O_2 = 17Pb + \underbrace{2(PbS.PbO) + PbSO_4}_{\text{Schlacke}} + \underbrace{2PbS_2O_2 + 17SO_2}_{\text{Rauch}}.$$

Die Verluste an Pb nach dem bisher üblichen Verfahren durch die Bildung des flüchtigen PbS_2O_2 sollen durch Einblasen überschüssiger Luft in und über den geschmolzenen Bleiglanz vermieden werden und dadurch an Stelle von PbS_2O_2 nach: $2PbS + 6O = Pb + PbSO_4 + SO_2$ erhalten werden. Ueber den ungleich komplizirteren Prozess der Verhüttung von Erzen, die ausser PbS noch Ag und Cu enthalten (Freiberger Prozess), sind zu vergleichen **Rammelsberg** (Chem. Metallurgie. 1865. 240) und Percy (l. c. 201).

Die zweite Methode beruht auf der Gleichung $PbS + Fe = Pb + FeS$, wird Niederschlagsarbeit genannt und ist insbesondere in Tarnowitz, Oberschlesien, ausgebildet worden (**Rammelsberg** l. c. 228; Percy l. c. 244). Der Pb-Rauch, der in Hüttenwerken mitunter nicht vollständig niedergeschlagen wird, enthält 44,80 bis 68,55 % PbO, ausserdem ZnO, Bi_2O_3, CuO, Fe_2O_3, Al_2O_3, As_4O_6, Sb_2O_3, sowie 16,84 bis 28,81 % SO_3; die genannten Oxyde finden sich begreiflicher Weise nicht überall, sondern ihr Vorkommen ist von der Natur der Erze abhängig (French, Ch. N. **40**. 163); über Kondensation und Verarbeitung desselben siehe French, H. J. Wilson und J. W. Wilson (Ch. C. **1881**. 157), auch A. O. Walker (D. **258**. 166, Pat.).

Aus Ag und Zn enthaltenden Erzen wird Ag-haltiges Pb durch getrenntes Eintragen der erh. Erze und der Coaks in einen Kupolofen in der Art gewonnen, dass das Zn zuerst reduzirt und sofort wieder verbrannt wird, das ZnO in besonderen Verdichtungskammern aufgefangen wird, indess das Ag-haltige Pb sich auf dem Herde des Ofens sammelt; die grösseren Aufwände an Brennstoff und Arbeit werden durch die guten Betriebsergebnisse gerechtfertigt (Hünicke, B. H. Z. **52**. 115).

Ausser den Methoden, Pb auf trockenem Wege zu gewinnen, sind neuerer Zeit auch Verfahren auf nassem Wege in Vorschlag, zum Theil auch in Ausführung gebracht worden. So kann aus bei niedriger T. gerösteten Erzen Pb durch angesäuerte heisse Lsg. von 20 bis 25 % NaCl extrahirt werden und kryst. beim Erkalten $PbCl_2$ aus; die Mutterlaugen können speziell auf Cu verarbeitet werden (Drouin, B. **1882**. 2643, Pat.). Eine von Cross und Wells (B. **1884**. 293) vorgeschlagene Methode, die nicht gerösteten Erze mit heisser HCl zu extrahiren, kann für PbS wohl nicht brauchbar sein.

Das nach einer der angegebenen Methoden erhaltene Pb heisst Werkblei und ist mitunter nahezu rein. So enthielt ein sogen. „Villacher Blei" von Bleiberg in Kärnthen Sb 0,026, Zn 0,004, Fe 0,04 %, Cu Spur (Streng, B. H. Z. **1859**. 14, 60, 65, 67). Dagegen enthalten andere Gattungen Pb erhebliche Mengen fremder Metalle; so Schachtofen-Werkblei von Freiberg nach Richter (Percy l. c. 209) von

	Muldener Hütte	Haltbrücke
Pb	97,56	96,69
Ag	0,45	0,53
Cu	0,57	0,20
Fe	0,07	0,06
As	1,52	1,30
Sb		0,71
	100,19	99,49

Von den fremden Metallen ist insbesondere das Ag, zumal sogen. güldisches Ag, wegen seines hohen Werthes von Bedeutung und wird durch besondere hüttenmännische Prozesse vom Pb geschieden. Die sogen. Treibarbeit besteht in einem oxydirenden Schmelzen des Pb in Flammöfen, wobei leicht schmelzbares PbO, Bleiglätte, auch Silberglätte genannt, abfliesst, indess das Ag auf dem Herde zurückbleibt (vergl. bei Ag); das PbO wird sodann mit Kohle wieder reduzirt und liefert dabei Frischblei; die Arbeit selbst wird das Glättefrischen genannt. Pb, das weniger Ag als 0,024% enthält, kann durch Abtreiben nicht mehr mit Vortheil auf Ag verarbeitet werden; wohl aber ist dies nach dem von Hugh Lee Pattinson 1838 angegebenen Verfahren der Krystallisation (Pattinsoniren) möglich. Wird Ag-haltiges geschmolzenes Pb langsam abgekühlt, so kryst. Ag-armes Pb aus und wird mit durchlöcherten Löffeln ausgeschöpft, indess das länger flüss. bleibende, Ag-reichere Pb durch die Treibarbeit auf Ag und Pb verarbeitet wird. Neuerer Zeit bedient man sich zum Aufrühren des Pb-Bades auch eines in dasselbe gepressten Dampfstrahles, wodurch insbesondere die Oxydation des im Pb enthaltenen Cu befördert wird; auf Sb ist der Dampf ohne Wirkung. Nach Luce und Rozan (D. **211**. 156) wird so in St. Louis les Marseille unter Ersparung von etwa dem dritten Theil der Arbeitszeit ein Armblei mit 1,2 bis 2 g Ag pro 100 kg neben einem Reichblei mit 1600 bis 2000 g pro 100 kg gewonnen (vergl. auch Rozan, D. **216**. 171). Der Dampfstrahl soll auch durch einen gepressten Strom heisser Luft, wodurch insbesondere die Oxydation der fremden Metalle rasch erfolgt, ersetzt werden können, und folgt hierauf erst das Pattinsoniren (Marin y Garcia, Ch. Ind. **1880**. 97). Eine andere Methode der Entsilberung des Werkbleies ist 1842 von Karsten aufgefunden worden, wird aber nach Parkes, der 1850 bis 1852 Versuche im Grossen mit Erfolg ausführte, gewöhnlich Parkes' Prozess genannt. Nach demselben wird Ag-haltiges Pb nach dem Einschmelzen mit Zn versetzt, und zwar müssen mit dem Steigen des Ag-Gehaltes von 0,025 bis 0,4% zwischen 1,25 bis 2% Zn zugesetzt werden. Das Ag- und Pb-haltige Zn scheidet sich aus dem Pb-Bade ab und wird durch Dest. im Zn-Ofen die Trennung der beiden Metalle ausgeführt; das Zn-haltig gewordene Pb muss, bevor es Handelswaare ist, durch nochmaliges Einschmelzen, Abschäumen der Zn-haltigen Massen und sogen. Polen gereinigt werden; es ist sodann so gut wie frei von Ag. Ueber die Zusammensetzung eines solchen Pb, das durch Zusatz von 1,25% Zn auf drei Mal entsilbert und gereinigt war, gibt eine Analyse von Bergholz (D. **193**. 226) Aufschluss. Pb von dem Werke Herbst u. Co. in Call enthält:

Fe	0,0019%
Cu	0,0004 „
Bi	0,0023 „
Sb	0,0008 „
Tl	0,0003 „
Ag	0,0005 „
Pb	99,9938 „
	100,0000%

Ueber Modifikationen des Parkes'schen Prozesses vergl. F. Fischer (D. 222. 251), Flack und Guillem (D. 225. 67), Roswag und Geary (Ch. C. 1878. 367).

Darstellung des reinen Pb im Kleinen. Nach Stas (Bl. de l'acad. roy. de Belg. 10. 295) stellt man aus käuflichem Bleiacetat zunächst reines Karbonat dar, indem man die Acetatlsg. bei 40 bis 50° mit dünner Bleifolie digerirt, wodurch Ag und Cu abgeschieden werden; sodann wird die filtr. Lsg. in stark verd. H_2SO_4 gegossen, das $PbSO_4$ nach dem Auswaschen mit einem Gemenge von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ in Karbonat verwandelt; von diesem wird ein Theil durch vorsichtiges Glühen in Pt-Gefässen in PbO übergeführt und dem Gemische desselben mit der Hauptmenge des $PbCO_3$ eine zur vollständigen Lsg. unzureichende Menge verd. HNO_3 zugefügt, um so die letzten Spuren von Fe zu fällen, schliesslich die Lsg. des $Pb(NO_3)_2$ mit überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ in reines $PbCO_3$ übergeführt. Die Reduktion des Karbonates wird mit reinem KCN ausgeführt und das Metall schliesslich nochmals mit KCN umgeschmolzen. Es muss eine der des Hg ähnliche konvexe Oberfläche zeigen; PbO- oder PbS-haltiges Pb zeigt diese Erscheinung nicht. Auch durch Reduktion eines Gemenges von, aus reinem $PbCO_3$ und HCl dargestelltem $PbCl_2$ und reinem Na_2CO_3 mit KCN entsteht reines Pb, das durch Umschmelzen mit KCN auf die Bildung einer konvexen Oberfläche zu prüfen ist (Stas l. c.). Wiederholt umkryst. $Pb(NO_3)_2$ wird durch Glühen in PbO verwandelt und dieses im Tiegel mit Kohle reduzirt; Glühen von Bleioxalat im geschlossenen Tiegel liefert C-freies Pb (Winkelblech, A. 21. 21); auch durch Glühen von reinem gefälltem $PbSO_4$ mit Kohle (Berthier), oder mit K_2CO_3 und Kohle bei niedrigerer Glühhitze entsteht es.

Eigenschaften. Kryst. in regelmässigen Octaëdern (Braunsdorf, J. pr. 1. 120), in farrenkrautartigen Gebilden, wenn eine grössere Menge Pb zum oberflächlichen Erstarren kommt und der flüss. gebliebene Theil abgegossen wird (Marx, Schw. 57. 193); in vollkommen ausgebildeten, mit den Spitzen zusammenhängenden Octaëdern (Stolba, D. 164. 371); auch in Pb-Gussstücken gefunden (Ihle, B. H. Z. 1858. 123). Wird in eine Pb-Lsg. ein mit Asbestpapier umwickelter Zn-Stab eingehängt, so bildet sich langsam schön kryst. Pb (Warren, Ch. N. 61. 183). Bei elektrolytischer Abscheidung von Pb, und zwar besser aus Bleiacetat als -nitrat, leichter aus konz. Lsg. als verd., bildet sich bei grösserer Stromdichte eine eigenthümliche Form des Pb-Skelettes, die vermuthlich monokline Kryst. enthält (Lehmann, Z. Kryst. 17. 274).

SG. 11,3305 (Kupffer), 11,352 (Brisson), 11,358 (Morveau), 11,389 (Karsten), 11,445 (Berzelius). Aus einem Barren Pb wurde am Ende gefunden: SG. bei 23° 11,352, bei 4° 11,345, aus der Mitte bei 23° 11,366 und 11,359, bei 4° 11,358 und 11,356 (Schweitzer, Am. Chem. 7. 174). Das SG. von geschmolzenem und festem Pb ist wahrscheinlich nicht gleich, da festes Pb auf geschmolzenem Pb schwimmt (Nies und Winkelmann, J. 1880. 1247; Paur, Monit. scient. [3] 9. 800). Mit dem Onkosimeter wurde SG. für festes Pb 11,4, für flüss. nur 10,37 gefunden (Roberts und Wrightson, P. A. [2] Beibl. 5.

och ist diese Angabe unsicher, da beim Untertauchen von festem
ṛr die Oberfläche von flüss. dasselbe sich nicht auf die Ober-
rhebt (Nies und Winkelmann, P. A. [2] 13. 43). Sehr lang-
:altetes und kryst. Pb zeigte nach Deville (C. r. 40. 769) nur
in H_2O eingegossenes 11,363; reines Pb gab Reich (J. pr.
) 11,370, auf H_2O bei 4° bezogen; Holzmann fand 11,376 bei
ie Ursache für die ungleichen Zahlen für das SG. des Pb glaubt
(Bl. de l'acad. roy. de Belg. [3] 6. 507) in Gaseinschlüssen
n zu haben, da ungepresstes Pb bei 14,0° 11,350, unter
ıtm. ein Mal gepresstes Pb bei 14° 11,501, zwei Mal gepresstes
11,492 gab.

) ist weich, zähe, färbt auf Papier ab, lässt sich leicht schneiden,
alzen, wobei es krystallin. wird (Kalischer, B. 1882. 702),
dünnen Platten ausschlagen und vorzüglich gut in Röhren
aber nicht zu dünnem Drahte ziehen, da seine absolute Festig-
ing ist. Pb, welches fremde Metalle, auch O und S enthält, ist
ter als reines Pb; wird deshalb auch Hartblei genannt; Metalle,
ıe Eigenschaft veranlassen, sind Sn, Sb, As, Cu, Ag, Bi, Ni,
, Zn (Baker; Dietrich, Ch. Z. 1888. 752; hier auch über
des Hartbleies).

.e Farbe des Pb ist bläulichgrau, auf frischem Schnitte zeigt
ıften Metallglanz, der durch Anlaufen, d. i. Oxydation, jedoch
ıwindet; das nach Stas (l. c.) dargestellte Pb ist heller, weisser
ɜ und weicher als gewöhnliches Pb.

ɜr S. ist nach Biot 262°, Newton 282°, Morveau 312°,
322°, Crighton, Rudberg 325°, Kupffer 334°, Person
t dem Hg-Thermometer, 326,2° mit dem Luftthermometer ge-
Aus neuerer Zeit liegt eine Bestimmung von Riemsdyk (Ch. N.
vor, der 326° fand und nur minimale Verdampfung dabei nach-
:onnte. Der Erstarrungspunkt in Legirungen wird, besser als durch
ı't Hoff'sche Formel $d\vartheta = \varkappa n \vartheta^2$, durch $d\vartheta = \varkappa n \vartheta(\vartheta - d\vartheta)$
ückt, in der $d\vartheta$ die Erniedrigung des Gefrierpunktes, $\varkappa$ eine
te, n die proportionale Menge des gelösten Metalles, ϑ der
Erstarrungspunkt des Lösungsmittels sind (Heycock und
·, Soc. 61. 888; Ch. N. 66. 289). Bei Rothglut beginnt es zu
, bei Weissglut kocht es. Nach Carnelley und Williams
·. 563) liegt der Sied. zwischen dem S. von Cu = 1090° und
= 1450° einerseits und dem von Fe = 1500° andererseits.
ıum gelingt es, Pb zu dest. (Schuller, B. 1883. 1312); schon
° soll Verflüchtigung beginnen (Demarçay, C. r. 95. 183).
·fordert die Dest. beginnende Rothglut (Schuller, J. 1884.
Den Gehalt dest. Pb an fremden Metallen hat Rösing (Ch. Z.
in einem Pb von der Friedrichshütte in Oberschlesien gefunden
)7% Cu, 0,0006 Sb, 0,0013 As, 0,0010 Fe; S war nicht vor-
Zn nur in nicht bestimmbaren Spuren (Rösing, Oest. Ztschr.
u. Hüttenwesen 38. 34).

ber das Spectrum des Pb-Dampfes siehe Ciamician (A. W.
76. 499); über das ultraviolette Spectrum siehe Hartley
. 84); über das ultrarothe Spectrum, in dem sehr intensive
ɜi $\lambda = 1059{,}8$. 1087, 1133, schwächere bei $\lambda = 1221$ und 1229
siehe Becquerel (C. r. 96. 1215; 99. 374); die Umkehrung

der Linie $\lambda = 406$ im violetten Theile ist Cornu (C. r. **73.** 332) gelungen.

Der lineare Ausdehnungskoëffizient für geschmolzenes Pb ist bei 40° 0,00002924, der Zuwachs desselben für 1° 2,39 Hundertmilliontel, die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis 100° 0,002948 (Fizeau, C. r. **68.** 1125).

Die spez. Wärme bei 17 bis 108° 0,03050, bei 13 bis 197° 0,03195, bei 16 bis 292° 0,03437; die des flüss. Pb ist 0,04096 (W. Spring, Bl. de l'acad. roy. de Belg. [3] **11.** 355).

Die Schmelzwärme nach Ledebur (P. A. [2] Beibl. **5.** 650) ist berechnet 16, gefunden 14, S. 326°. Nach anderen Einheiten 5,320 (Spring l. c.); 5,37 (Mazzotto, P. A. [2] Beibl. **11.** 231).

Die Ausdehnungswärme λ ist, wenn α den linearen, β den Wärmeausdehnungskoëffizienten, δ das Gewicht der Vol.-Einheit, S das SG. bedeuten, $\lambda = \frac{\delta S \alpha}{\beta} = 5{,}800$ (Buff, P. A. **145.** 626).

Die Kapillaritätskonstante, aus der Formel $P = \alpha \,.\, 2r\pi$ bestimmt, in welcher P das Gewicht der grössten Menge geschmolzenen Metalls, das ein Draht von 2r Durchmesser zu tragen vermag, bedeutet, ist in einer Atm. von CO_2 bestimmt $\alpha = 45{,}66$ mg (Quincke, P. A. **134.** 356).

Das Refraktionsäquivalent für Pb = 103,5 ist 12,1; das spez. Brechungsvermögen = 0,117 (Gladstone, Proc. R. Soc. **16.** 439).

Ueber das Lichtbrechungsvermögen von Pb-Salzen vergl. Valson (C. r. **76.** 224); Reflexion polarisirter Wärmestrahlen siehe bei Knoblauch (P. A. [2] **10.** 654).

Ueber Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme vergl. Lorenz (P. A. [2] **13.** 422, 582) und Kirchhoff und Hansemann (P. A. [2] **13.** 406). Wird das Leitungsvermögen für Elektricität eines Drahtes von reinem Ag von 1 mm Durchmesser = 100 gesetzt, so beträgt dasselbe für einen Pb-Draht gleicher Dimension nur 8,88 (Weiller, D. **253.** 134). Ueber galvanische Polarisation vergl. Streintz und Aulinger (P. A. [2] **27.** 178).

Werden Pb-Lsgn. der Elektrolyse unterworfen, so entsteht bei Anwendung von zwei Pt-Elektroden an der — Elektrode Pb, an der + Elektrode PbO_2; bei Anwesenheit von mindestens 10% freier HNO_3 fällt alles Pb als PbO_2 (Schucht, Fr. **1883.** 485); bei 10 bis 20% HNO_3 erhielt Tenney (Am. **5.** 413) dasselbe Resultat. Aus alkalischen Lsgn. gelingt die elektrolytische Fällung weniger gut (Wieland, B. **1884.** 1611).

Allotrope Modifikation. Eine solche soll nach Schützenberger (C. r. **86.** 1265) bei der Elektrolyse sich bilden, sehr unbeständig sein und in weniger als einer Stunde in gelbes krystallinisches PbO übergehen.

Rothes Pb. Das bei der Elektrolyse einer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. am — Pol sich abscheidende Pb zeigt zuweilen die Farbe des Cu, ist unlösl. in verd. HCl, HNO_3, Alkalien; in heisser HNO_3 lösl.; gibt mit H_2O befeuchtet leicht $Pb(OH)_2$; schmilzt im H über 200°, erstarrt zu gewöhnlichem Pb. Ob der Körper allotropes Pb oder vielleicht eine Pb-H-Verbindung ist, bleibt nach Wöhler (Spl. 2. 135) unentschieden. Stolba (J. pr. **94.** 113) hält es für eine dünne Schicht Oxyd.

Atomgewicht. Durch Umwandlung von reinem Pb in Nitrat fand Stas (Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, deutsch von Aronheim, Leipzig 1867), O = 16 und N = 14,044 gesetzt, Pb = 206,918; durch Umwandlung des $Pb(NO_3)_2$ in $PbSO_4$, O = 16 und S = 32,074 gesetzt, Pb = 206,934. Durch Neuberechnung aller vertrauenswürdigen Bestimmungen gelangt Clarke (Phil. Mag. [5] **12.** 101) für H = 1 zum Werthe Pb = 206,471; für O = 16 ist Pb = 206,946. Durch neuerliche Bestimmung des AG. aus $Pb(NO_3)_2$ und $PbSO_4$ fand van der Plaats (A. ch. [6] **7.** 499) den Werth 206,91 mit einer Schwankung von 0,05. Die älteren Bestimmungen von Marignac (N. A. ph. nat. **1.** 209), der 207,04, von Dumas (A. ch. [3] **55.** 129), der 207,10 fand, sowie der von Berzelius 1818 gefundene Werth 207,12, sind somit sämmtlich zu hoch. Meyer und Seubert (Atomgewichte, 1883) berechneten das AG. zu 206,39.

Die Werthigkeit des Pb ist 2 im PbO und den entsprechenden Verbindungen, 4 im PbO_2 und analogen Verbindungen; für die vierwerthige Natur des Pb in gewissen Verbindungen spricht das von Polis (B. **1888.** 3331) dargestellte Bleitetraphenyl, das in tetragonalen Prismen kryst. und mit $Sn(C_6H_5)_4$ und $Si(C_6H_5)_4$ isomorph ist.

Verhalten des Pb gegen chemische Agentien. a) Gegen Säuren. Von HCl wird Pb nur wenig angegriffen. Sharples (Ch. N. **50.** 126) will gefunden haben, dass mit Pb-Platten ausgekleidete Holzkästen heisser HCl nur kurze Zeit, selbst kalter HCl nicht lange Widerstand leisteten. In HNO_3 ist Pb llösl., besonders wenn die Säure HNO_2 enthält. Hierin unterscheidet sich Pb von Cu, Hg, Bi u. s. w., die von reiner HNO_3 gar nicht, von HNO_2-haltiger schwieriger als von HNO_2 allein gelöst werden. Reines Pb wird von HNO_3 schwieriger angegriffen, als Legirungen desselben; eine Legirung von Pb und 10% Sb wird leichter gelöst als reines Pb, die Legirung mit 5% Sb leichter als die mit 10% Sb (Veley, Ch. Soc. Ind. **10.** 206).

Ueber die Wirkung der H_2SO_4 auf Pb lauten die Angaben ziemlich widersprechend. Konz. H_2SO_4 greift reines Pb, wie Kuhlmann 1844 festgestellt hat, bei T. unter 200 bis 205° nicht merklich an, und kann daher die Konzentration von H_2SO_4 in einem Vakuumapparate bis 66° Bé. ausgeführt werden (de Hemptine, D. **205.** 419; **206.** 155). Nach Bauer (B. **1875.** 210, nach Vers. von Mertens) erfolgt schon bei ca. 175° nennenswerthe Einwirkung, bei 190° tritt stärkere Gasentwickelung ein und bei 230 bis 240° wird plötzlich das ganze Pb unter Entwickelung von SO_2 und H_2, sowie Abscheidung von S in $PbSO_4$ verwandelt, das sich im Ueberschusse der H_2SO_4 löst. Auch Lunge (D. **261.** 131) beobachtete sehr starke Einwirkung von H_2SO_4 von 99,8%. Bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Säuren, besonders der Sauerstoffsäuren, wie dies bei dem Bleikammerprozesse der Fall ist, beobachtete Glover (Ch. N. **45.** 105), dass eine Pb-Platte in 110 Tagen 7,5% ihres Gewichtes verlor; durch Zusatz von 0,1 bis 0,75% Cu stieg der Verlust auf 8,7%, von 0,1 bis 0,5% Sb bis auf 11,9%. Ueber die Einwirkung von H_2SO_4 auf mit verschiedenen Metallen legirtes Pb hat Bauer (l. c.) eine grössere Zahl von Versuchen anstellen lassen, die für 0,73, 4, 10% Bi — der Rest Pb — als Zersetzungs-, resp.

Lösungs-T. 160°, 130 bis 140°, 190° ergaben; bei 1, 5, 10% Sb liegen die Zersetzungs-T. bei 250° Beginn, 280° Ende; 220 bis 225° Ende; 230 bis 240° Ende, bei 10% As die gleichen Erscheinungen wie bei 10% Sb; eine Legirung mit 1% Cu verhält sich wie die mit 1% Sb; mit 10% Sn legirtes Pb verhält sich ähnlich wie reines Pb, die Zersetzungs-T. ist bei 200°. Speziell das Verhalten von Pb- und Sb-Legirungen betreffend, fand von der Planitz (D. **215**. 442), dass reines Pb, auch solches mit 0,5, 1,0, 2,0, 3,0% Sb in H_2SO_4 von 50° Bé. schon bei gewöhnlicher T. an Gewicht abnimmt. Bei 100° ist nach zwei Wochen der Gewichtsverlust am grössten bei einem Gehalte von 10% Sb; bei mehr oder weniger Sb dagegen geringer. In der Wärme fand er reines Pb gegen H_2SO_4 von verschiedener Konzentration bis 66° Bé. weitaus am widerstandsfähigsten, in der Kälte ist es leichter angreifbar als die Legirung mit 10% Sb. Damit steht die Angabe von **Mactear** (Ch. N. **41**. 236) im Widerspruche, dass reines Pb mehr angegriffen wird als Cu- oder Sb-haltiges, die weitaus besser widerstehen sollen. Ferner die Angabe von Napier (Ch. N. **42**. 314), der gefunden haben will, dass bei der Versendung von H_2SO_4 in hermetisch verschlossenen Pb-Gefässen sich so viel H entwickelt, dass die Holzbekleidungen der Gefässe gesprengt werden, und speziell angibt, dass reines Pb bei weitem weniger widerstandsfähig sei, als legirtes. Nach Lunge und Schmidt (Z. angew. Ch. **1892**. 642) wirkt reine konz. H_2SO_4 in der Kälte auf reines Weichblei wie auf Pb mit 0,2% Sb gleichmässig ein. Hartblei mit 1,8% Sb wird bedeutend stärker angegriffen; in der Wärme ist Weichblei stets widerstandsfähiger als Sb enthaltendes; die Angreifbarkeit steigt mit dem Sb-Gehalte bis 1,8%; Pb mit 18% Sb ist widerstandsfähiger als solches mit 1,8%; die Unterschiede in der Angreifbarkeit steigern sich sehr schnell mit zunehmender T. Konz. H_2SO_4 mit 1% N_2O_3 — nitrose Säure des H_2SO_4-Prozesses — greift alle Sorten Pb bei allen Tn. stärker an als reine H_2SO_4. Nitrose Säure vom SG. 1,725 bis 1,765 greift Pb weniger an als reine H_2SO_4 von gleicher Konzentration; bei Luftzutritt wirkt nitrose Säure stärker als bei Luftabschluss. Cu-haltiges Pb wird durch reine konz. H_2SO_4 stärker angegriffen als reines Pb; nitrose Säure wirkt auf solches Pb stärker als reine H_2SO_4; die Wirkung von nitroser Säure auf reines Pb und Cu-haltiges Pb zeigt keine Verschiedenheit; bei Tn. von mehr als 200° macht sich ein günstiger Einfluss des Cu-Gehaltes bemerkbar.

Organische Säuren wirken bei Luftzutritt viel energischer als bei Abschluss derselben; speziell gilt dies von Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure (Hall, Am. 4. 440).

b) Gegen Alkalien. Dass PbO und $Pb(OH)_2$ in ätzenden Alkalien lösl. sind, ist allgemein bekannt; dass NaOH auch metallisches Pb stark angreift, dagegen Pb-Legirungen wenig oder gar nicht, hat Venator nachgewiesen (D. 261. 133; vergl. auch die Wirkung des H_2O).

c) Gegen Salze. Mit Rücksicht auf die Einwirkung von natürlichem H_2O, das stets eine Anzahl von Salzen gelöst enthält, auf Pb ist das Verhalten des Pb gegen Lsgn. von Salzen in dest. H_2O vielfach untersucht worden. Muir (Ch. N. 25. 294) fand, dass von den in natürlichen Wässern vorkommenden Salzen nur $NH_4.NO_3$ nennenswerthe Mengen Pb zu lösen vermag; wurden in 1000 g H_2O 0,02 — 0,04, 0,08 g $NH_4.NO_3$ gelöst, so fanden sich nach 24stündiger Ein-

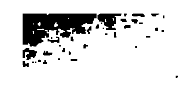
wirkung 0,0130, 0,0150, 0,0150 Pb gelöst; die verschiedensten Kombinationen von Nitraten, Sulfaten, Karbonaten und Chloriden von K, Na, Ca lösten nur Bruchtheile von Milligrammen. Fordos (Bl. [2] 21. 439) fand bei der Einwirkung von Na_2SO_4 auf gekörntes Pb unter Luftzutritt, dass neben $PbSO_4$ auch $PbCO_3$ gebildet wird, und erklärt dies so, dass zunächst PbO, richtiger wäre $Pb(OH)_2$, wie Traube meint (siehe weiter unten), entsteht, aus diesem und Na_2SO_4 $PbSO_4$ und NaOH sich bilden, und dass schliesslich durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft Na_2CO_3, und somit wieder Na_2SO_4 und $PbCO_3$ entstehen; da die Flüss. schliesslich noch alkalisch reagirt, so ist es verständlich, dass etwas Pb als $Pb(ONa)_2$ gelöst bleibt. Analog wirken NaCl, wobei $PbCl_2$ und $PbCO_3$ im Niederschlage sind; KNO_3, wobei basisches Nitrat und $PbCO_3$ im Niederschlage sind; aus $NH_4.NO_3$ bildet sich nur wenig basisches Nitrat; stets ist etwas Pb in Lsg. enthalten. Wagner (D. 221. 259) hat insbesondere vergleichende Versuche über die Wirkung einiger Salze bei gleichzeitiger Mitwirkung von Luft allein und von Luft und CO_2 angestellt und gefunden, dass bei Zutritt von Luft allein dest. H_2O, sowie solches mit einem Gehalte an KCl, NaCl, $MgCl_2$, K_2SO_4, KNO_3, Na_2CO_3 kein Pb oder höchstens sehr geringe Spuren lösen, während Lsgn. von NH_4Cl, NaOH, $Ca(OH)_2$ bei Luftzutritt allein nachweisbare Mengen aufnehmen, und dass bei Mitwirkung von Luft und CO_2 dest. H_2O und Lsgn. von KCl, NaCl, NH_4Cl, $MgCl_2$, KNO_3 nachweisbare Mengen Pb auflösen. Dass Meerwasser Pb zu lösen vermag, ist hiernach verständlich; Watson (Ch. N. 35. 192) fand in 1 Gallone = 70000 grains nach 4 Tagen 0,0301875, nach 7 Tagen 0,042265, nach 14 Tagen 0,0483, nach 32 Tagen 0,0315219 grains Pb gelöst. Kaiser (A. P. [3] 7. 39) bestreitet dagegen die Löslichkeit von Pb in Meerwasser.

Energischer wirkenden Salzen gegenüber leistet Pb weniger Widerstand. So werden bei siebenstündigem Kochen durch eine Lsg. von $KClO_3$ mit 6,3% Gehalt von 1 qm Pb 64,30 g Pb, von einer Lsg. mit 25% Gehalt 151,12 g Pb aufgenommen. Eine Lsg. von $Ca(ClO_3)_2$ und $CaCl_2$, wie eine solche durch Einleiten von Cl_2 in Kalkmilch entsteht, löst unter gleichen Umständen 437,70 g Pb (Lunge und Deggeler, Ch. Soc. Ind. 4. 32). Aus einer Lsg. von $AgNO_3$ verdrängt Pb das Ag; es wird jedoch für 1 Aeq. Pb nicht 1 Aeq., sondern nur ca. 0,75 Aeq. Ag gefällt, und erst wenn 2 Aeq. Pb gelöst sind, ist alles Ag gefällt; daneben ist Dibleinitrosonitrat gebildet, indem Pb auf Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ auch bei gewöhnlicher T. einwirkt (Senderens, C. r. 104. 504). Die reduzirenden Wirkungen äussern sich besonders bei schwammigem Pb, das bei gewöhnlicher T. KNO_3 schnell zu KNO_2 reduzirt und sogar die Bildung von NH_3 veranlasst; aus $KClO_3$ vermag solches Pb nur bei Gegenwart von H_2SO_4 allmählich KCl zu bilden (Gladstone und Tribe, Soc. 43. 347).

d) Gegen Regen-, Brunnen- und Leitungswasser. Da Pb in Form von Röhren in überwiegender Menge zu Hauswasserleitungen benutzt wird, so hat die Frage, ob Brunnen- oder Leitungswasser Pb aufzunehmen vermag, seit längster Zeit eine überaus grosse Reihe von Untersuchungen veranlasst. Aus der Zeit vor 1873 seien angeführt die in Gmelin-Kraut (6. Aufl. III. 211) erwähnten Arbeiten, sowie die Untersuchungen von Dumas (C. r. 77. 1054), E. de Beaumont (l. c. 77. 1055), Belgrand (l. c. 77. 1055), Brilland (l. c. 77. 1062),

Berthelot (l. c. **77.** 1063), Fordos (l. c. **77.** 1099), Laval (l. c. **77.** 1271), Bobierre (l. c. **77.** 1272), Champouillon (l. c. **77.** 1273), Marais (l. c. **77.** 1529). Christison gab 1873 an (Ch. N. **28.** 15), dass konform mit älteren Untersuchungen reines H_2O das Pb am meisten angreife; H_2O, das Salze enthält, dagegen viel weniger. Die Priorität dieser Beobachtung gebührt nach Chevreul (C. r. **77.** 1137) Guyton de Morveau.

Die Mengen von Metallen, die Regenwasser, somit an Salzen äusserst armes H_2O, bei ruhigem Stehen binnen einem Monate aus einer Pb-Röhre aufzunehmen vermag, gibt Schweitzer (Am. Chem. **6.** 456) pro Gallone = 70000 grains an zu: 2,503 grains Pb, 1,079 Zn, 0,537 Fe, 0,082 Cu, 0,049 As. Ueber die Zusammensetzung der Pb-Röhre selbst fehlen leider Angaben; doch sprechen die gefundenen Metalle schon hinreichend dafür, dass das betreffende Pb höchst unrein war. Ueber Korrosion von Pb durch weiches, wie hartes H_2O und speziell eine Methode, die kleinen Mengen gelöstes Pb zu entdecken, haben Mayençon und Bergeret (C. r. **78.** 484) Untersuchungen angestellt, aus denen hervorzugehen scheint, dass in jedem H_2O aus Pb-Rohrleitungen Pb gelöst ist; doch ist dieses Ergebniss mit Recht anzuzweifeln. Noch in neuester Zeit (1889) hat Percy Frankland (Ch. Soc. Ind. **8.** 241) nachgewiesen, dass die Härte, somit die Menge gelöster Salze im H_2O, nicht allein Einfluss haben kann, indem in einer Stadt von Lancashire ein H_2O mit 3,5° Gesammthärte, durch welches Pb-Vergiftungen erfolgt waren, nach 12 Stunden Berührung auf 100000 Thle. 1,0 bis 1,2 Thle. Pb gelöst hatte, während das andere härtere H_2O mit 7,1° Gesammthärte sich wirkungslos verhielt; dagegen zeigte das sehr weiche H_2O (mit fast fehlender temporärer Härte) von Dundee fast gar keine lösende Wirkung auf Pb. Das H_2O der Belgrader Leitung, das reich an CO_2 ist, wirkte anfangs stärker auf die Pb-Rohre als späterhin; nach dreimonatlichem Gebrauche waren in H_2O, das 24 Stunden im Rohre gestanden hatte, 0,3 mg in 1 l nachweisbar, beim einfachen Durchlaufen des H_2O durch die Röhre war nicht die geringste Spur Pb nachweisbar; vor dem Gebrauch von H_2O empfiehlt es sich daher, eine gewisse Menge abfliessen zu lassen (Leceo, Ch. Z. **17.** 1431). Die lösende Wirkung von H_2O auf Pb wurde von Vandevyvere (A. P. [3] **7.** 39) und besonders von Muir (Ch. N. **33.** 102, 125, 145; **34.** 223, 234) in den Nitraten und Nitriten (NH_4NO_3 und NH_4NO_2 in Regenwasser) gesucht; doch hat Muir selbst noch gefunden, dass Sulfate, Karbonate, Chloride, die gleichzeitig gelöst sind, die Wirkung der N-Verbindungen ganz aufheben oder sie mindestens erheblich reduziren. Wird solches H_2O mit CO_2 unter gewöhnlichem Druck ges., was in der Praxis nie zutrifft, so erlangt es auch dadurch keine grössere Fähigkeit, Pb zu lösen; erst unter 6 Atm. ges. H_2O wirkt beträchtlich lösender. Nach Bobierre (C. r. **77.** 317) und Belgrand (l. c. **77.** 318) werden stets mit H_2O gefüllte Pb-Rohre nicht angegriffen, wenn dest. H_2O oder solches mit $CaSO_4$, $CaH_2(CO_3)_2$, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ sich in denselben befindet, wogegen KNO_3, $CaCl_2$, $BaCl_2$, Natriumacetat und -formiat von Einfluss sein sollten. Zur Erklärung der Lsg. von Pb durch H_2O nehmen elektrochemische Vorgänge an: Bessnou (C. r. **78.** 322), Rocques (Bl. [2] **33.** 499), der speziell die leichtere Angreifbarkeit von Pb-Legirungen nachwies; sowie Belohoubek (Ch. C. **1884.**



346), der an verzinnten Pb-Röhren an jenen Stellen, wo Risse im Sn-Ueberzug vorkommen, leichtere Angreifbarkeit konstatirte. Alle diese Theorien sind jedoch nicht im Stande, die Verhältnisse vollständig aufzuklären. Die Ursache für die Auflösung von Pb aus Röhren liegt vielmehr in der Einwirkung des O der Luft und der CO_2 des H_2O, wie Balard (C. r. 78. 392), Rocques (Mon. scient. [3] 10. 911), Frankland (Ch. N. 49. 115), Belohoubek (l. c.), Traube (B. 1885. 1877), Reichardt (A. P. [3] 25. 858), Pullmann (Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 1887. 4. Heft), Müller (J. pr. [2] 36. 317), C. Heyer (Dessau 1888), Garret (VII. internat. Kongr. f. Hygiene und Demographie; D. Ch. Z. 6. 284) nachgewiesen haben. Neue Röhren geben mehr Pb ab als alte (Schneider, A. P. [3] 22. 185); geschwefelte (nach Schwarz, J. 1864. 748) und ungeschwefelte differiren hierin wenig (Pullmann, Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 1887. 4. Heft). Nach Traube (B. 1885. 1877) bildet sich aus Pb und feuchter Luft $Pb(OH)_2$, nicht PbO, und dieses kann durch CO_2 als Hydrokarbonat gelöst werden. Durch Einwirkung von PbO resp. $Pb(OH)_2$ im Ueberschusse kommt es zur Bildung eines auf dem Metall fest haftenden Ueberzuges, der nach Muir (Soc. 1877. 1. 666) $2PbCO_3,Pb(OH)_2$ ist, und dann hört die Wirkung auf. Auch andere Säuren können sich an der Bildung eines solchen Ueberzuges betheiligen; ein solcher auf einer 300 Jahre in Gebrauch gestandenen Pb-Röhre bestand nach Reichardt (A. P. [3] 15. 54) aus $PbCl_2$, $Pb_3P_2O_8$ und PbO. Dass auf die Lsg. von Pb durch Korrosion der Röhren abwechselnde Einwirkung von H_2O und Luft besonders günstig wirkt, zeigte v. Knorre (D. 266. 220); ebenso wies Richter (Zeitschr. f. öffentl. Ges.-Pflege. 19. 412) speziell für die Pb-Erkrankungen in Dessau diesen wichtigen Umstand nach (vergl. hierüber auch Wolffhügel, Ch. C. 1887. 1384; Reichardt l. c. 1887. 1467; Richter l. c. 1888. 80). Das im H_2O gelöste $PbH_2(CO_3)_2$ kann durch Zufügen von Kalkspathpulver oder Filtriren über solches nach C. Heyer (Dessau 1888) beseitigt werden, was Frankland (Ch. Soc. Ind. 8. 241) jedoch nicht bestätigt fand.

e) Gegen organische Substanzen. Erdöl vom Sied. unter 230° nimmt selbst nach Monaten keine bestimmbare Menge von Pb auf; die Fraktionen von 230 bis 300° lösen 0,0026%, die über 300° 0,0244% ihres Gewichtes an Pb. Amerikanisches Petroleum mit Sied. über 300° nimmt 0,324 bis 0,415% Pb auf; die niedrigeren Fraktionen nichts oder nur Spuren (Engler und Kneis, D. 263. 193). Beim Aufbewahren von Petroleum in mit Pb ausgekleideten Gefässen findet nach Fox (Ch. N. 58. 39) ziemlich rasch Einwirkung statt; es entsteht ein brauner Niederschlag, der $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$ und Pb-Valerat enthält. Die Einwirkung von Pb auf Terpentinöl ist nach Merrick (Am. Chem. 4. 289) stark bemerklich. Engler und Kneis (l. c.) haben nachgewiesen, dass frisch dest. Terpentinöl viel weniger Pb löst als altes, d. i. O-haltiges; beim Digeriren auf dem Wasserbade nehmen frisches (I) und altes (II) auf nach

	I	II
2 Tagen	0,085%	0,578%
8 „	0,265 „	0,982 „
14 „	0,715 „	1,815 „

Auch Harzöl verhält sich analog.

In fetten Oelen ist die Löslichkeit bei längerer Berührung erheblich (Macadam, Pharm. J. Trans. [3] 8. 463), und zwar wird Pb am wenigsten von Olivenöl, am meisten von Schmalzöl, Wallrathöl und Wallfischthran angegriffen (Redwood, Ch. Soc. Ind. 5. 362).

Physiologische Wirkungen des Pb. Das Pb äussert auf Pflanzen, Thiere und den Menschen giftige Wirkungen. Pflanzen vermögen, wie schon angeführt, Pb aus dem Boden aufzunehmen, und geht dasselbe in die Gewebe über, ohne äusserlich im Wachsthum, der Ernährung und den Funktionen der Pflanzen eine Störung zu veranlassen (Phillips, Ch. N. 46. 224); doch ist es selbst in so geringen Mengen von schädlicher Wirkung, indem es die Massenproduktion herabsetzt (Nobbe, Bässler und Will, Landw. Vers.-Stat. 30. 381). Für Thiere und den Menschen sind selbst sehr kleine Mengen Pb schädlich, da sich die Wirkungen durch Aufspeicherung im Organismus kumuliren. Nach Versuchen von Lehmann (Z. phys. Ch. 6. 528) enthalten die Organe vergifteter Thiere das Pb in absteigender Menge in Herz und Lungen, Gehirn, Nieren, Darm, Leber, Muskeln, Blut; nach einer anderen Versuchsreihe folgen sich die Organe in der Reihe: Nieren, Herz und Galle, Knochen, Lungen, Darm, Gehirn, Muskeln und Leber, somit enthält die Leber nur wenig, die Galle relativ viel Pb. Durch die Fäces wird mindestens so viel Pb ausgeschieden als durch den Harn; das aus der Galle stammende Pb passirt den Darm ohne Resorption. Bei chronischer Pb-Vergiftung wird durch KJ (Annuschat, Arch. exp. Pathol. 10. 261), KJ, KBr, wahrscheinlich auch KCl (Lehmann l. c.) die Ausscheidung wesentlich befördert. Bei akuten Bleivergiftungen ist der Stoffwechsel durchaus verschieden von dem bei chronischen; die äusseren Wirkungen, die klinischen Symptome des Bleigiftes sind der Grösse der äusseren Ursache nicht äquivalent, sondern sie entsprechen dem Grade der durch sie erzielten Stoffwechseländerungen (R. Goetze, Diss. Berlin 1893).

In Nahrungsmitteln, die in Sn-Büchsen aufbewahrt werden, Konserven, ist Pb wiederholt nachgewiesen worden; so von Leeds (Ch. N. 44. 244), von Gautier (Ch. C. 1884. 347, Ausz.), der in Gemüsen, Sardinen, Olivenöl, Gansleberpasteten, Hummern pro 1 kg mehrere Milligramm Pb auffand. In innen verzinnten, aussen verlötheten Blechbüchsen für amerikanisches Ochsenfleisch war keine Spur Pb nachweisbar. Künstliches Sodawasser kann aus dem Kopfe des Siphons 0,436 mg Pb pro Liter aufnehmen (Gautier). Wie leicht Pb-Vergiftungen zu Stande kommen, geht aus der Beobachtung von Augier und Bertrand (Cbl. f. allgem. Ges.-Pflege 8. 205) hervor, die Mehl, das im Mühlwerke mit Pb-haltigem Eisenbleche in Berührung gekommen war und PbS aufgenommen hatte, giftig fanden; ferner aus der von Schweissinger (P. C. 30. 355), der den Tod von fünf Kühen in Folge des Beleckens von mit Mennige angestrichenen Eisengeräthschaften, wobei jede 12 bis 15 g zu sich genommen hatte, konstatirte.

Nachweis von Pb. Die Pb-Salze sind weiss, in Lsg. farblos, wenn die betreffenden Säuren nicht selbst charakteristisch gefärbt sind. Durch H_2S, $(NH_4)_2S$, Schwefelalkalien wird schwarzes PbS gefällt, unlösl. im Ueberschusse des Fällungsmittels; durch verd. HNO_3 wird PbS

ter Abscheidung von S fast ganz zu $Pb(NO_3)_2$ gelöst, durch konz. IO_3 oder Königswasser zu unlösl. weissem $PbSO_4$ oxydirt, das durch chen mit konz. Lsg. von Na_2CO_3 in $PbCO_3$ verwandelt wird. H_2SO_4 1 Sulfate fällen $PbSO_4$; nur in konz. H_2SO_4 lösl. HCl fällt weisses, heissem H_2O lösl., beim Abkühlen kryst. $PbCl_2$; HBr gibt weisses, ösl. $PbBr_2$, HJ gelbes unlösl. PbJ_2, in viel KJ lösl. Aetzende Alkalien 1 NH_3 fällen weisses $Pb_2H_2O_3$ oder $Pb_3H_2O_4$, auch mitunter basische lze; die Niederschläge sind in KOH beim Erwärmen lösl., in NH_3 lösl. Karbonate fällen weisses, basisches Bleikarbonat. Phosphate en weisses, unlösl. $Pb_3P_2O_8$. K_2CrO_4 gibt gelbes Chromat, llösl. in)H, schwerlösl. in verd. HNO_3.

Anwendung. Zur Herstellung von Platten, Blechen (für die mische Industrie besonders wichtig), von Röhren für Gas- und sserleitungen, von Bleifolie, von Schrot, von Geschossen, ferner er Reihe von Legirungen; zur Darstellung der technisch wichtigen -Verbindungen, wie Mennige, Bleiweiss, Bleisulfat, Casselergelb, romgelb und Chromroth.

Blei und Sauerstoff.

Es sind mit Sicherheit drei Verbindungen bekannt: Pb_2O, Bleioxyd; PbO, Bleioxyd, und PbO_2, Bleisuperoxyd. Die zwischen PbO l PbO_2 liegenden Verbindungen Pb_2O_3 und Pb_3O_4 können als Pb-ze des PbO_2, des Anhydrides der Verbindungen $Pb(OH)_4$ und $O(OH)_2$ angesehen werden.

Bleisuboxyd.

Pb_2O; MG. 428,71; 100 Thle. enthalten 96,28 Pb, 3,72 O.

Bildung. Dulong (Schw. 17. 229) erhielt es durch Erhitzen Bleioxalat bei Luftabschluss; auf gleiche Art stellten es Boussinult (A. ch. 50. 264) und Pelouze (l. c. 79. 108) dar. Die T. f nur auf 300° gesteigert werden und das Erhitzen nur so lange iern, als sich Gase, aus 3 Vol. CO_2 und 1 Vol. CO bestehend, entkeln; die Zerlegung entspricht der Gleichung: $2PbC_2O_4 = Pb_2O + O_2 + CO$. Erst nach dem Erkalten darf es der Luft ausgesetzt rden, weil es sich sonst entzündet und zu PbO verglimmt.

Eigenschaften. Mattes, auch sammetartig glänzendes, schwarzes lver. Nach Boussingault und Pelouze enthält es kein Pb, da Hg ı keines entzieht. Wird dagegen bei Luftabschluss bis zu dunkler thglut erh., so enthält das Produkt gelbes PbO und metallisches Pb, ı durch Hg ausgezogen werden kann (Pelouze l. c.), oder es kann rch kochende Lsg. von Zucker oder verd. Essigsäure PbO gelöst rden; in diesem Falle bleibt metallisches Pb als zwischen den Fingern ammendrückbare, metallglänzende Masse zurück. Beim Erhitzen an

der Luft nimmt es O auf und gibt 103,6% PbO (Boussingault), 103,6 bis 103,7% (Pelouze); der Formel Pb_2O entsprechen 103,72%. Durch verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3, Essigsäure, auch durch wässerige Lsgn. von Alkalien wird es in metallisches Pb und in Lsg. übergehendes PbO zerlegt. Mit H_2O befeuchtet oxydirt es sich an der Luft zu $Pb(OH)_2$; ein Gemenge von PbO und Pb zeigt diese Erscheinung nicht (Pelouze). Das von Winkelblech (J. pr. [1] **10.** 227) aus Bleioxalat erhaltene grauschwarze Pulver enthielt nur ca. 1% O und war, da Hg ihm Pb entzog, ein Gemenge von PbO und Pb. Pelouze hält die hohe T., die beim Zersetzen des Oxalates angewendet worden war, für die Ursache der abweichenden Eigenschaften.

Das graue Häutchen, das sich auf nicht bis zum Schmelzen an der Luft erh. Pb bildet, ist nach Berzelius (Gilb. **40.** 166, 186; **46.** 131), gleichfalls Pb_2O.

Bleioxyd.

Bleiglätte, Massicot.

PbO; MG. 222,35; 100 Thle. enthalten 92,82 Pb, 7,18 O.

Geschichtliches. PbO war den Alten schon bekannt; wurde aber von anderen Pb-Verbindungen nicht streng unterschieden. Nach Kopp (Gesch. d. Chemie. **4.** 132) scheint mit Molybdaena und Galena ebenso Bleiglanz, als verkalktes Pb, d. i. PbO, bezeichnet worden zu sein. Plinius unterschied ein Plumbum ustum von Galena (Bleiglätte) und Silberglätte, kannte somit die verschiedenen Formen von PbO, hielt sie aber für verschiedene Körper.

Vorkommen. In der Natur ist PbO derb bis feinschuppig-körnig, schwefel- bis pomeranzengelb, neben Pb und Bleiglanz in Zomelahuacan (Majerus) und in der Umgebung des Popocatepetl in Mexiko (v. Gerolt) gefunden worden (Nöggerath, D. geol. Ges. **6.** 675). SG. des natürlichen PbO ist nach Pugh (A. **100.** 128) 7,83 bis 7,98, wäre somit wesentlich niedriger als das der künstlich dargestellten Glätte.

Bildung und Darstellung. Das PbO, auch gelbes Bleioxyd, Bleiglätte, Massicot genannt, wird fabrikmässig durch Oxydation von geschmolzenem Pb durch einen darüber streichenden Luftstrom auf flachen Herden gewonnen, indem die sich bildende oberflächliche Oxydschicht fortwährend entfernt und dadurch das darunter befindliche Metall der Oxydationswirkung ausgesetzt wird. Das zuerst entstehende Produkt, die Bleiasche, enthält noch Metall, gibt aber bei schwachem Glühen der Hauptsache nach gelbes Oxyd (siehe bei Mennige), das durch Mahlen und Schlämmen von darin enthaltenem Metall getrennt wird. Beim Abtreiben des Werkbleies (siehe Gewinnung von Pb, auch bei Ag) entsteht ein PbO, das die Verunreinigungen des Pb an fremden Metallen, Fe, Cu, Sb u. s. w., auch SiO_2 enthält, und seiner Farbe nach in Silberglätte, die mehr gelblich, schuppig, glänzend erstarrt, und Goldglätte von mehr röthlicher Farbe unterschieden wird. Dieser Unterschied in der Farbe rührt nach Leblanc (N. J. Pharm.

8. 181) von der verschiedenen Struktur her, da die rothe Art spezifisch leichter ist und beide Arten durch entsprechende Regulirung der T. und Abkühlen nach Belieben erhalten werden können; langsame Abkühlung liefert mehr röthliches Oxyd. Aus Bleiglanz direkt entsteht es durch inniges Mischen mit CaO und $NaNO_3$ und Erhitzen auf dunkle Rothglut, Mahlen und Schlämmen des Produktes zur Entfernung von CaO und lösl. Verbindnngen (Cobley, Ch. Soc. Ind. 12. 52). Um aus Pb-Rauch (siehe Darstellung des Pb) PbO zu gewinnen, hat Lewis (B. 1883. 814) empfohlen, durch Rösten oder Kochen mit Na_2CO_3 oder NaOH und Auswaschen mit H_2O die darin enthaltenen sauren Oxyde SO_2, SO_3, As_4O_6, Sb_2O_3, durch Behandeln mit verd. H_2SO_4 das ZnO zu entfernen, und den ungelöst bleibenden Rest von Pb-Verbindungen durch Rösten auf PbO zu verarbeiten.

Im Kleinen erhält man PbO durch Glühen von $Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$, Bleiweiss, d. i. basischem Karbonat, auch von Oxalat bei Luftzutritt. In Rothglut zersetzt Pb den Wasserdampf nicht (Bonsdorff, P. A. 41. 305); wohl aber entwickelt es in Weissglut H_2 und geht in PbO über (Regnault, A. ch. 62. 363).

Eigenschaften. Die im Grossbetriebe dargestellte Glätte, die, wie oben angegeben, mehr gelb oder röthlich gefärbt sein kann, ist kein reines PbO, sondern enthält fast immer mehr oder weniger fremde Metalle. Von Salzer (Ph. C. 29. 645) wurden nachgewiesen CuO und Fe_2O_3, ausserdem Pb als Metall, Superoxyd, Karbonat und schwerlösl. basisches Nitrit, ferner CaO. Mitunter wird Bleiglätte sogar verfälscht; von Reichardt (A. P. [3] 27. 753) wurden einmal gefunden: neben 80% PbO 14,5% Schwerspath, ausserdem SiO_2, Al_2O_3, H_2O; beim Lösen in verd. HNO_3 blieb ein Gemisch von $BaSO_4$ und Bolus zurück, der zum Verdecken des zugemischten $BaSO_4$ gedient hatte.

Das im Kleinen dargestellte reine PbO ist kryst. und amorph. Das kryst. PbO ist in zwei verschiedenen Modifikationen als rhombisches, gelbes Oxyd und tetragonales, rothes Oxyd bekannt; beide können auf trockenem und nassem Wege erhalten werden. PbO ist somit polymorph.

Gelbes kryst. PbO. Die Kryst. sind nach Mitscherlich (P. A. 49. 403) rhombische Octaëder; Rammelsberg (Krystallogr. Chemie 30) beobachtete auf Ofenbruch gleichfalls Octaëder, Nordenskjöld (P. A. 114. 612) rhombische Tafeln, an denen mehrere Krystallgestalten nachweisbar waren. Ueber weitere krystallographische Angaben siehe Grailich (A. W. 28. 2. Abth. 282), ferner Marx, Beudant, Becquerel, Hausmann (J. 1855. 397).

Diese Modifikation entsteht beim langsamen Abkühlen von geschmolzenem PbO; bei raschem Erstarren bildet sich eine aus Krystallschuppen bestehende Masse. Durch Erhitzen von Bleiweiss mit dem Löthrohr auf einem Cu-Bleche erhielt Marx (J. pr. 3. 217) eine schuppige Masse, aus der deutliche, in der Hitze hyazinthrothe, in der Kälte gelbe Kryst. hervortreten. Geuther (A. 219. 56) erhielt es durch Eintragen von 1 Thl. $Pb(OH)_2$ in 5 Thle. geschmolzenes KOH und Erhitzen bis zur vollständigen Lsg.; beim Abkühlen entsteht gelbes PbO, nur in der Mitte der Masse; wo die Abkühlung langsamer erfolgt, finden sich auch rothe Kryst. Auf dieselbe Weise hatte Becquerel

(A. ch. 51. 105) angeblich nur gelbe Würfel und quadratische Tafeln erhalten. Durch Ausziehen der erkalteten Masse mit H_2O wird das PbO rein erhalten. Ueber fabrikmässige Darstellung in mit überh. Dampf geheizten Oefen siehe Larrony (P. Bl. 786; D.R.P. Nr. 58035).

Auf nassem Wege bildet sich gelbes kryst. PbO durch Einwirkung von PbO auf KOH- oder NaOH-Lsg. und allmähliche Krystallisation aus derselben in der Form von durchscheinenden Rhombendodekaëdern (Houton-Labillardière, J. Pharm. 3. 335); in Rhombenoctaëdern, die identisch waren mit den durch Schmelzen erhaltenen Kryst., beobachtete es Mitscherlich (l. c.). Mitscherlich, auch Calvert (C. r. 16. 1361) beobachteten hierbei auch wiederholt die Bildung rother oder rosenrother Kryst. Durch Geuther (l. c.) sind die Bedingungen, unter denen die beiden Modifikationen entstehen, festgestellt worden. Nach ihm entsteht durch Eingiessen von siedend heisser Pb-Lsg. in eine siedende Lsg. von 1 Thl. NaOH in 5 Thle. H_2O in mässigem Ueberschusse, auch durch Zusatz eines Ueberschusses von NH_3-Lsg. zu einer 80° warmen Lsg. von dreibasischem Bleiacetat nur gelbes PbO. Sehr schöne, grosse, durchsichtige Krystallblätter von starkem Glanze und rein gelber Farbe entstehen beim Eintragen von 1 Thl. gepulvertem PbO in eine im Ag-Tiegel zum Sieden erh. Lsg. von 7 Thln. KOH in 14 Thln. H_2O.

Farbe schwefelgelb; SG. 9,28 bis 9,36; durch Druck oder anhaltendes Reiben wird die Farbe dunkler, gelbroth; kann ohne Veränderung bis 200° erh. werden; bei 280 bis 300° wird es oberflächlich bräunlich durch Bildung von PbO_2 (vergl. auch Behrens, N. J. Pharm. 4. 18; Payen, A. ch. 66. 51). Durch unvollständiges Lösen von $Pb(OH)_2$ in kochenden Alkalilsgn. verwandelt sich der ungelöst bleibende Rest $Pb(OH)_2$ in kryst. PbO; aus der Lsg. scheiden sich beim Abdampfen Kryst. anderer Form aus (Frémy, J. Ph. [3] 3. 30).

Durch die Einwirkung von direktem Sonnenlichte auf eine Lsg. von Bleiacetat in überschüssigem NH_3 entstehen nach Tünnermann (Kastn. 19. 339) nach einigen Tagen sehr harte, olivengrüne Kryst. von PbO. Ditte (C. r. 94. 1310) will durch Einwirkung steigender Mengen von KOH (13 bis 40 Thle. auf 100 Thle. H_2O) grünlichgelbe, voluminöse, leichte Blättchen vom SG. 9,1699, schwefelgelbe Kryst. vom SG. 9,2089, kleine kompakte, schwere, bräunliche Nadeln vom SG. 9,8835, auch grosse glänzende Lamellen oder blätterige, grünlichgraue, harte, kompakte Massen vom SG. 9,5605 erhalten haben. Durch Sättigen einer 18,5%igen Lsg. von KOH mit PbO in der Siedhitze erhielt er beim Abkühlen lange, glänzende, fast schwarzgrüne Nadeln vom SG. 9,4223. Die höchst ungleiche Färbung seiner verschiedenen „Modifikationen" erklärt er durch die ungleiche Dicke der Schichten; beim Erhitzen werden alle roth, beim Erkalten schwefelgelb; ihr SG. soll beim wiederholten Erhitzen zunehmen. Von allen diesen Modifikationen verschieden sind schöne, tief rosarothe Blättchen vom SG. 9,3757, die durch Kochen von $Pb(OH)_2$ mit ges. (!) Lsg. von KOH entstehen. Ditte zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass zwei wesentlich verschiedene Arten von kryst. PbO existiren, nämlich die zuletzt genannte, rosenrothe, in Würfeln kryst. und eine in rhombischen Kryst. auftretende, die alle oben genannten Farbennuancen zeigen kann.

Rothes kryst. PbO. Nach Geuther (l. c.) bildet es sich auf

trockenem Wege durch Entwässern von $Pb(OH)_2$ bei 150° als gelbrothes Pulver; auf nassem Wege entsteht es, wenn eine bei 110° siedende Lsg. von 1 Thl. NaOH in 2 Thln. H_2O mit überschüssigem $Pb(OH)_2$ so lange erh. wird, bis das zuerst entstehende gelbe PbO in rothes übergeht; bei Anwendung von 3 Thln. NaOH auf 4 Thle. H_2O (Sied. 130°) erfolgt die Umwandlung rascher. Ueber fabrikmässige Darstellung in mit überh. Dampf geheizten Oefen siehe Larrony (P. Bl. 786; D.R.P. Nr. 58035). Farbe dunkelmennigroth, eisenroth, hellgranatroth, je nachdem es ein dichteres krystallin. Pulver, resp. grosse, blätterige Kryst. darstellt; SG. 8,74 bis 9,125. Die Kryst. sind nach O. Lüdecke tetragonal; manche zeigen auch angewachsene hexagonale Kryst. von PbO_2. Beim Reiben ändert sich die Farbe nicht; bis 200° ist es unveränderlich, bei 280 bis 300° wird es etwas feuriger, mehr gelblichroth.

Bezüglich der Mol.-Grösse der beiden Arten PbO spricht Geuther (l. c.) die Vermuthung aus, dass gelbes PbO Pb_3O_3, rothes Pb_6O_6 oder ein Polymeres sei, indem ersteres durch Zersetzung von Pb_3HNO_6 (basisches Nitrat, siehe dieses), das rothe dagegen aus $Pb_6N_2O_{11}$ entsteht.

Kastner (A. Ph. 228. 171) gibt die graphischen Formeln:

$$Pb{<}^{O-Pb}_{O-Pb}{>}O \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Pb{<}^{O-Pb}_{O-Pb} \\ Pb{<}^{O-Pb}_{O-Pb} \end{matrix}{>}O{>}O$$

Amorphes PbO entsteht nach Calvert (C. r. 16. 1361) durch Eintragen von $Pb(OH)_2$ in schmelzendes NaOH, Waschen der erkalteten Masse mit H_2O; auch durch Sättigen von KOH-Lsg. vom SG. 1,48 mit $Pb(OH)_2$. In Säuren viel leichter lösl. als kryst.; citronen- bis röthlichgelb, färbt sich beim Erhitzen braunroth, wird beim Abkühlen wieder gelb. SG. 9,2092 (Karsten), 9,277 (Herapath), 9,361 (Filhol), 9,363 bei 3,9° (Playfair und Joule); geschmolzenes hat SG. 9,50 (Boullay).

Schmilzt bei Rothglut und erstarrt krystallin.; bei Gegenwart von SiO_2 schmilzt es zu einem Glase (Fuchs, Schw. 67. 429; Biewend, J. pr. 23. 250) vom SG. 8,01 (Le Royer und Dumas). In Weissglut flüchtig, jedoch nicht so leicht als metallisches Pb (Fournet, A. ch. 55. 414). PbO wirkt auf Lackmus alkalisch (Brendecke, Repert. 55. 318).

Die Bildungswärme aus Pb + O ist für 1 Aeq. + 25500 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920), für 1 Mol. + 50300 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1).

Die Neutralisationswärmen für verschiedene Säuren betragen nach Thomsen (Thermochem. Unters. 1. 387) und Berthelot (C. r. 78. 1177) auf gleiche Einheiten bezogen:

		Thomsen	Berthelot
PbO,2HCl,Aq	ohne Fällung	+ 15390 cal.	15400 cal.
PbO,2HCl,Aq	mit „	22190 „	— „
PbO,2HBr,Aq	ohne „	15710 „	— „
PbO,2HBr,Aq	mit „	25750 „	— „
PbO,2HJ,Aq	„ „	31390 „	— „
PbO,H_2SO_4,Aq	„ „	23380 „	21400 „
$PbO,2NO_3H,Aq$	ohne „	17770 „	15400 „
$PbO,2NO_3H,Aq$	mit „	16770 „	— „

Guntz (A. ch. [6] 3. 5) fand für HCl +21400 cal., H_2SO_4 21400 cal., für HFl + 11100 cal.

Das At.-Vol. des PbO zeigt gegenüber der Summe der At.-Vol. von Pb und flüss. O eine Kontraktion von 31% (Beketow, B. 1887. 189).

H reduzirt es bei 190 bis 195° (Wright und Luff, Soc. 33. 1), nicht weit über 100° (Winkelblech, A. 21. 21); es entsteht zuerst graues Pb_2O, bei gelindem Glühen Pb (Berzelius); Reduktion erfolgt erst bei 310 bis 311° (Müller, P. A. 136. 51). Cl und Br verdrängen O unter Bildung von $PbCl_2$ resp. $PbBr_2$ (Löwig; Weber, P. A. 112. 619). S gibt beim Erhitzen SO_2, PbS und PbO. PCl_3 ist bei 160° ohne Einwirkung; beim Erhitzen über der Gasflamme erfolgt Erglühen; die Reaktion verläuft nach: $6PbO + 2PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2Pb$ (Michaelis, J. pr. [2] 4. 449). Kohle reduzirt es bei 415° (Wright und Luff l. c.). CO reduzirt bei 160 bis 185° (Wright und Luff); nicht weit über 100° (Winkelblech l. c.); in Glühhitze (Bell, Ch. N. 23. 258, 267). KCN reduzirt es leicht unter Bildung von Pb und KCNO (Liebig). K und Na, über ihren S. erh., reduziren unter Feuererscheinung. Mit NH_4Cl entwickelt PbO unter Bildung eines Oxychlorids NH_3; die Spannung erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, das bei gleichbleibender T. auch konstant bleibt; die Reaktion, bei der Wärme absorbirt wird, ist einer Dissoziation vergleichbar (Isambert, C. r. 100. 857; 102. 1313).

Mit Sulfiden zusammengeschmolzen bildet es z. Th. Sulfate, so mit BaS, z. Th. Oxyde und SO_2, so mit denen der Schwermetalle (Berthier, A. ch. 39. 244). Von allen Säuren, die lösl. Pb-Salze geben, wird es gelöst; H_2SO_4 gibt unlösl. $PbSO_4$. Alkalien lösen es gleichfalls.

Bleihydroxyde.

$2PbO.H_2O$, auch $\begin{matrix} Pb<^{OH}_{O} \\ Pb<_{OH} \end{matrix}$; MG. 462,66; 100 Thle. enthalten 96,12 PbO, 3,88 H_2O. Nach Schaffner (A. 51. 175) entsteht es beim Fällen von Bleiacetat mit KOH. Lüdeking (Am. 13. 120) erhielt es beim Stehen einer heiss filtr. Lsg. von Bleiglätte in KOH neben sich bildendem K_2CO_3 in der Form von schönen quadratischen Kryst. von hohem Glanze und starkem Lichtbrechungsvermögen. Nach beiden Methoden entsteht dasselbe Hydrat.

$3PbO.H_2O$, auch $\begin{matrix} Pb<^{OH}_{O} \\ Pb<^{O}_{O} \\ Pb<_{OH} \end{matrix}$; MG. 685,01; 100 Thle. enthalten 97,38 PbO, 2,62 H_2O. Bildung. Durch Oxydation von Pb in feuchter, CO_2-freier Luft (Bonsdorff, P. A. 41. 305); bei der Fällung von dreibasisch essigsaurem Blei mit NH_3, Waschen des Niederschlages bei Luftabschluss und Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher T. (Payen, A. ch. 66. 49). Nach Mulder (J. pr. 19. 79) fällt man ein Pb-Salz mit KOH oder NaOH, giesst die Flüss. ab, kocht noch längere Zeit mit dem Alkali und trocknet den Niederschlag bei 100°. Die von Payen und Mulder gegebenen Analysen stimmen mit der

Formel $3PbO.H_2O$ überein, da 2,65 resp. 2,69% H_2O gefunden wurden. Das nach Tünnermann (Kastn. **19**. 338) durch Eintröpfeln von Bleiacetatlsg. in NH_3 bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, wie auch das von Mitscherlich durch Fällen von Bleiacetat oder eines andern Pb-Salzes mit KOH oder NaOH erhaltene Hydroxyd stimmen der gefundenen Menge H_2O (3,93 resp. 3,50%) zufolge besser auf die Formel $2PbO.H_2O$; besonders das von Mitscherlich dürfte ein Gemenge beider gewesen sein.

Nach Winkelblech (l. c.) entsteht bei Anwendung von KOH in der Wärme kein Hydrat, sondern ein basisches Salz.

Eigenschaften. Weisses Pulver aus mikroskopischen, wasserhellen, vierseitigen Säulen (Tünnermann); aus vier zu Sternchen vereinigten, auch einzelnen regulären Octaëdern (Payen l. c.) bestehend. Reagirt auf Lackmus wie ein Alkali (Berzelius, P. A. **25**. 396). Noch etwas über 100° ist es beständig, bei 130° beginnt die Anhydridbildung, bei 145° ist sie vollständig (Payen, J. pr. **17**. 197). Durch Kochen mit KOH geht es in kryst. PbO über (siehe oben). Ditte (C. r. **94**. 1310) hat gefunden, dass die Menge des in KOH lösl. PbO abhängig ist von der Konzentration der KOH-Lsg.; bis 30% KOH wächst die Menge, nimmt von da an ab, um sich bald wieder zu vergrössern; gleichzeitig geht das amorphe Hydrat in kleine durchscheinende Kryst. über, die Löslichkeit wächst bis zu 40° Gehalt KOH; darüber hinaus tritt neuerliche Verminderung der Löslichkeit ein, bei weiterem Zusatze von KOH wieder Vermehrung. Die Ursache dieser Erscheinung ist die geringe Stabilität des Orthohydrates $Pb(OH)_2$, das, in verd. Lsgn. enthalten, bei grösserer Konzentration in $3PbO.H_2O$, bei noch grösserer in PbO übergeht. Durch Sättigen einer Lsg. von 10 bis 30% KOH mit Bleihydroxyd in mässiger Wärme erhielt er durchsichtige hexagonale Prismen vom SG. 7,592.

Von frisch bereiteter Lsg. von Na_2S_5 wird Hydroxyd zersetzt nach: $3Na_2S_5 + Pb_3H_2O_4 + 2H_2O = 6NaOH + 12S + 3PbS$. Das dabei von Böttger (A. **223**. 342) beobachtete Auftreten von Natriumthiosulfat ist einer sekundären Reaktion zuzuschreiben (Geuther, A. **226**. 232).

Verbindungen von PbO mit Chloriden. $2PbO.CaCl_2.CaO.4H_2O$ entsteht durch mehrstündiges Kochen einer konz. Lsg. von $CaCl_2$ mit PbO und scheidet sich aus dem Filtr. als Niederschlag ab; seine Zusammensetzung entspricht dem kryst. $2CaO.CaCl_2.CaO.16H_2O$.

$2PbO.SrCl_2.5H_2O$, durch Kochen von PbO und konz. Lsg. von $SrCl_2$ erhalten, bildet kleine, glänzende Kryst. Mit $BaCl_2$ und $MgCl_2$ scheinen keine Verbindungen zu existiren (André, C. r. **104**. 359).

Bleihyperoxyd.

Bleisuperoxyd.

PbO_2; MG. 238,31; 100 Thle. enthalten 86,61 Pb, 13,39 O.

Geschichtliches. Dass Mennige sich durch Chlorwasser braun färbt, wusste bereits Scheele; die gleiche Wirkung beobachtete Priestley von der HNO_3 (Kopp, Gesch. der Chemie. **4**. 133).

Vorkommen. PbO_2 ist in Leadhills in Schottland in hexagonalen Kryst. gefunden worden. Synonym Plattnerit (Haidinger), Schwerbleierz (Breithaupt).

Darstellung. Bildet sich bei der Elektrolyse von Pb-Salzlsgn. am +Pole (Becquerel, A. ch. [3] 8. 405; Beetz, P. A. 61. 209). Wird unter Benutzung von Pb-Elektroden der Strom durch angesäuertes H_2O geleitet, so bildet sich an dem + Pole sofort PbO_2 (Wöhler, A. 146. 263, 375). Das aus einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ bei Gegenwart von mindestens 10% freier HNO_3 durch Elektrolyse gefällte PbO_2 enthält, über H_2SO_4 bei 30 bis 40° getrocknet, noch variable Mengen von H_2O; bei Gegenwart von viel freier Säure ist der H_2O-Gehalt geringer als umgekehrt (Schucht, Fr. 1883. 485).

Wässerige Lsgn. von Cl (Vauquelin), von Br oder ebensolche Lsg. von Chlorkalk (Balard) verwandeln PbO, auch Mennige in PbO_2. $PbCl_2$ soll nach Millon (C. r. 28. 42) mit Chlorwasser nur dann PbO_2 geben, wenn durch die Einwirkung des Lichtes HClO entstanden ist. Wird eine konz., auf 50 bis 60° erw. Lsg. von $PbCl_2$ so lange mit Chlorkalklsg. versetzt, als eine filtr. Probe auf neuen Zusatz noch Braunfärbung zeigt, so fällt alles Pb als PbO_2 aus (Fehrmann, B. 1882. 1882; Fahlberg, Bl. [2] 38. 154). Der Vorgang ist nach Lyte (Mon. scient. [3] 14. 25) auszudrücken durch: $2Ca(OH,OCl) + Ca(OH)_2 + 2PbCl_2 = 3CaCl_2 + 2PbO(OH)_2$, und würde hienach Bleisuperoxydhydrat entstehen. Aus Bleiacetat erhält man mit Chlorkalklsg. ein sehr reines Präparat (Böttger, J. pr. 76. 235). Durch Erhitzen von Pb-Salzlsgn. mit NaClO entsteht es gleichfalls; die Farbe ist etwas heller, die Zusammensetzung die gleiche (Winkelblech, A. 21. 21). Gefälltes PbS, gepulverter Bleiglanz, PbO, $PbCO_3$ geben in heissen, ätzendes Alkali enthaltenden Flüss. beim Einleiten von Cl-Gas ebenfalls PbO_2 (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). Wöhler (A. 90. 383) empfiehlt, in mit überschüssigem Na_2CO_3 gefälltes $PbCO_3$ Cl-Gas zu leiten.

PbO mit $KClO_3$ geschmolzen gibt gleichfalls PbO_2 (Göbel, Schw. 67. 77; Liebig und Wöhler, P. A. 24. 172); Mennige soll auf diesem Wege kein PbO_2 geben (Levol, A. ch. 75. 108). Beim Schmelzen von Bleiglätte im Pt-Tiegel will Chevreul (A. ch. 80. 315) PbO_2 und eine Pt-Pb-Legirung erhalten haben. Oxydation von PbO mit $KMnO_4$ bei Gegenwart von überschüssigem KOH (Reynoso, C. r. 32. 646), mit konz. Lsg. von $K_6Fe_2(CN)_{12}$ und KOH (Overbeck, A. P. [2] 85. 5) geben gleichfalls PbO_2. Während aus basischem Bleiacetat durch O_3 und ozonisirtes Terpentinöl PbO_2 entsteht (Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. Basel. 2. 20), gibt H_2O_2 mit alkalischen Pb-Lsgn. nur anfangs PbO_2, weiterhin entwickelt sich O (Bayley, Phil. Mag. [5] 7. 126).

Zur Darstellung grösserer Mengen PbO_2 wird am besten Mennige mit verd. HNO_3 wiederholt warm ausgezogen und gut mit heissem H_2O ausgewaschen; aus reiner Mennige werden 25,4 bis 25,7% gewonnen (J. Löwe, D. 271. 472). Auch Zusammenschmelzen von Mennige mit KOH und Ausziehen mit H_2O soll zweckmässig sein (Becquerel, A. ch. 51. 104), da schon Berthollet, Statique chim. 2. 377) nachgewiesen, dass dabei keine Entwickelung von O stattfindet.

Eigenschaften. Braune, sechsseitige Tafeln mit gelbem Reflex (Becquerel l. c.); auch feine Krystallschuppen; das mit NaClO dargestellte ist körnig-krystallin. (Böttger); das durch Schmelzen mit KOH nach Becquerel (l. c.) erhaltene stellt optisch einaxige, stark in die Länge gezogene Prismen dar (Michel, Bl. soc. franç. Min. **13**. 56). Gewöhnlich ist es ein schwarzbraunes Pulver.

SG. 8,903 (Herapath), 8,933 (Karsten), 9,190 (Boullay) für künstliches; 9,392 bis 9,448 für natürliches PbO_2.

Die Leitungsfähigkeit des durch Elektrolyse aus Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ dargestellten PbO_2 für den elektrischen Strom ist metallisch, keine elektrolytische (Shields, Ch. N. **65**. 87).

Die Bildungswärme aus PbO (fest) und O (Gas) nach verschiedenen Methoden bestimmt ist +12070 und 12210 cal. (Tscheltzow, C. r. **100**. 1458).

Im PbO_2 hat man Ursache, das Pb vierwerthig anzunehmen, es als das Anhydrid der im freien Zustande unbekannten Orthobleisäure $Pb(OH)_4$ zu betrachten; das $PbO_2.H_2O$ wäre das partielle Anhydrid derselben; diesem entsprechen auch die Plumbate oder bleisauren Salze (siehe unten).

Durch Licht und geringe Erhöhung der T. in Mennige und O, durch stärkeres Erhitzen in gelbes PbO und O zerfallend (Luckow). H reduzirt es bei 155° (Müller, P. A. **136**. 51); bei 140° (Wright und Luff l. c.). H_2O_2 reduzirt es in sauren Flüss. unter Bildung eines PbO-Salzes und Freiwerden von 2 At. O; in alkalischen Flüss. bleibt PbO_2 unverändert, während H_2O_2 in H_2O und O zerfällt (Schönbein, Verh. naturf. Ges. Basel. **2**. 20; Martinon, Bl. [2] **43**. 355). Auf freies J wirkt es nur sehr langsam unter Bildung von $Pb(JO_3)_2$ (Ditte, C. r. **93**. 64). Die Halogenwasserstoffsäuren werden unter Freiwerden der Halogene zersetzt. S entzündet sich beim Zusammenreiben (Vauquelin, A. ch. **62**. 221). H_2SO_2 wird bei gewöhnlicher T. oxydirt (Spring, A. **201**. 377). SO_2 gibt unter Erglühen des PbO_2 $PbSO_4$ (Vogel, Kastn. **4**. 434); die Reaktion ist quantitativ. N_2O_4 wird aus Gasgemengen quantitativ als $Pb(NO_3)_2$ aufgenommen (Guillard, Rep. anal. Ch. **1883**. 125). NH_3 reagirt im wesentlichen nach: $3PbO_2 + 2NH_3 = 3PbO + 3H_2O_2 + N_2$, daneben entstehen auch kleine Mengen von Nitrit und Nitrat (Michel und Grandmougin, B. **26**. 2565). Mit PCl_3 erfolgt beim Erwärmen unter Feuererscheinung Reaktion nach: $4PbO_2 + 4PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2POCl_3$ (Michaelis, J. pr. [2] **4**. 449). As, wenn fein vertheilt, wird beim Schütteln mit H_2O und PbO_2 oxydirt. Kohle reduzirt bei 260° (Wright und Luff l. c.), CO schon bei 80°, wobei nach: $PbO_2 + CO = PbO + CO_2$ Bleikarbonat entsteht (Wright und Luff). Sn verhält sich wie As. Mit $SnCl_2$ entstehen $PbCl_2$ und SnO_2 (Vogel). Aus KJ wird J abgeschieden; bei Luftabschluss erfolgt selbst aus verd. Lsgn. ausserdem Bildung von weissen, glänzenden Kryst. von $2(PbJ_2.PbO) + H_2O$, bei Luftzutritt entsteht $PbJ_2.PbO.K_2CO_3 + 2H_2O$ (Ditte, C. r. **93**. 64). Feinvertheiltes Pb verhält sich wie As und Sn. $Hg_2(NO_3)_2$ löst PbO_2 auf unter Bildung von $Hg(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ (Levol, A. ch. **75**. 188). Mn-Salze geben bei Gegenwart von HNO_3 oder H_2SO_4 mit PbO_2 gekocht eine Lsg. von $HMnO_4$; bei Gegenwart von HCl entsteht diese nicht, da das aus PbO_2 und HCl sich entwickelnde Cl dieselbe zersetzt.

Bleihyperoxydhydrat.

$PbO_2.H_2O$; MG. 256,27; 100 Thle. enthalten 92,99 PbO_2, 7,01 H_2O.

Bildung. Das von Wernicke (P. A. **139**. 132; **141**. 109) zuerst dargestellte Hydrat bildet sich bei der Elektrolyse von möglichst wenig freies Alkali enthaltender Lsg. von Bleinatriumtartrat unter Anwendung schwacher Ströme am +Pole als glänzend schwarzer Körper, der, über H_2SO_4 getrocknet, durch Glühen 13,16% (berechnet für O+H_2O 13,19%) verliert. SG. 6,267 bei 15°. Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ in 8 Thln. H_2O entsteht kein Hydrat, sondern PbO_2; aus verdünnteren Lsgn. ein Gemenge beider. Durch Elektrolyse von schwach alkalischem H_2O geht PbO, als +Pol angewendet, vollständig in $PbO_2.H_2O$ über. Das Lichtbrechungsvermögen von dünnen Schichten von $PbO_2.H_2O$, die elektrolytisch auf blanken Pb-Platten ausgeschieden worden sind, beträgt für B 1,802, C 2,010, D 2,229. Solche Häutchen zeigen die bekannten Interferenzfarben (Wernicke, P. A. **139**. 132). Dieses Hydrat kann nach Kassner (A. P. **228**. 171) als Metableisäure $Pb{\overset{-OH}{\underset{-OH}{=O}}}$ betrachtet werden, somit als inneres Anhydrid der nicht bekannten Orthobleisäure $Pb(OH)_4$; es entspricht ihm eine Reihe von Salzen $\overset{I}{R}_2PbO_3$ oder $\overset{II}{R}PbO_3$; eine andere Reihe von Salzen $\overset{II}{R}_2PbO_4$ ist auf die Orthosäure zurückzuführen.

Blei und Chlor.

Bleichlorid.

$PbCl_2$; MG. 277,13; 100 Thle. enthalten 74,47 Pb, 25,53 Cl.

Geschichtliches. Die älteste Beobachtung über das $PbCl_2$ rührt von Dioskorides her, der angab, dass Silberglätte mit Steinsalz und warmem H_2O weiss wird. Nach Entdeckung des Hornsilbers, AgCl, wurde das analoge $PbCl_2$ als Hornblei, Plumbum corneum, bezeichnet. $PbCl_2$, aus der Lsg. des Pb in Scheidewasser mit Salzwasser gefällt, anstatt Bleiweiss als Farbe zu verwenden, empfahl Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi 1656 (Kopp, Gesch. d. Chemie **4**. 136).

Vorkommen. In der Natur findet sich $PbCl_2$ als Cotunnit in rhombischen Kryst. vom SG. 5,238 im Krater und den Lavaströmen des Vesuvs (v. Kobell).

Bildung und Darstellung. Metallisches Pb verbindet sich nur sehr langsam und ohne heftige Reaktion und Feuererscheinung

Cl; mit HCl tritt nur bei Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher ›aktion ein; beim Kochen mit HCl erfolgt Bildung von $PbCl_2$ unter ·ickelung von H. Durch Elektrolyse verd. HCl tritt am +Pole Pb bei langsamer Wirkung $PbCl_2$ in Nadeln und Würfeln kryst. Becquerel, C. r. **34**. 29). Aus Lsgn. von Pb-Salzen wird durch und lösl. Chloride $PbCl_2$ als weisser Niederschlag gefällt.

Eigenschaften. Kryst. aus heisser Lsg. in H_2O oder verd. in weissen, seideglänzenden, rhombischen Nadeln oder Blättchen; ungen derselben siehe Schabus (A. W. **1850**. 2. Abth. 456). ₍net (C. r. **103**. 873) konnte Kryst. durch Diffusion einer Lsg. $PbCl_2$ in HCl in darüber geschichtete HCl und H_2O herbeiführen.

$PbCl_2$ hält selbst bei 205° noch etwas H_2O zurück, das erst beim ıelzen entweicht; geschieht dies im CO_2-Strome, so erfolgt theil- › Zersetzung in HCl und basisches Chlorid (Dumas, A. ch. [3] 129).

SG. des gefällten $PbCl_2$ 5,8022 (Karsten), des kryst. 5,802 ıabus l. c.).

Schmilzt unter der Glühhitze; nach Eberhardt (P. A. [2] **24**. ist S. ungefähr 485°; erstarrt zu einer weissen, hornähnlichen e.

Nach Davy ist $PbCl_2$ bei Luftabschluss in Rothglut nicht flüchtig. ı Carnelley und Williams (Soc. **37**. 126) liegt Sied. zwischen und 954°. Roscoe (Proc. R. Soc. **27**. 426) ermittelte die D. in Bestimmungen zu 9,12 bis 9,72, statt berechnet für $PbCl_2$ 9,62; ·ar und Scott (P. A. [2] Beibl. **7**. 149) fanden 239 statt berechnet (278 : 28,88 = 9,62). Bei Luftzutritt tritt in Glühhitze theilweiser ıll ein; es entweicht etwas $PbCl_2$ und Cl, zurück bleibt Bleioxy- ·id (Döbereiner, Schw. **17**. 255; Schultze, J. pr. [2] **21**. 407).

Die spez. Wärme zwischen 0 und 60° unter dem S. ist nahezu tant; von da ab wächst dieselbe, jedoch nach keinem einfachen tze. Die mittlere spez. Wärme ist unter dem S. 0,0710, über dem ,1035 (Ehrhardt, P. A. [2] **24**. 215), 0,06512 (Louginine, h. [5] **27**. 398). Die Schmelzwärme ist 20,9 (Ehrhardt l. c.). ungswärme für 1 Aeq. $PbCl_2$ aus Pb und Cl_2 = +42600 cal. rthelot, C. r. **86**. 628, 787, 859, 920); für 1 Mol. 82770 cal. omsen, Thermochem. Unters. **3**. 337); die Verdrängungswärme Ersatz von Br durch Cl im $PbBr_2$ ist für 1 Aeq. 5200 cal. (Berlot l. c.). Der Leitungswiderstand für den galvanischen Strom mt mit zunehmender T. ab (Buff, J. **1859**. 39; Wiedemann, **875**. 109; Ayrton, Ch. N. **37**. 247).

Von H wird $PbCl_2$ schon unter seinem S. reduzirt; geschmol- ıs $PbCl_2$ sehr rasch (Potilitzin, B. **1879**. 2171). Wasserdampf et schon bei 110°, bei 150° reichlich HCl; beim S. des $PbCl_2$ reicht HCl in grosser Menge (Spring, B. **1885**. 344). Durch .eiten von Cl in ges. wässerige Lsg. von $PbCl_2$ scheidet sich in dem se, als Cl sich löst, $PbCl_2$ aus; durch Verdünnung mit dem zwanzig- .en Vol. H_2O scheidet sich PbO_2 aus; beim Einleiten von Cl in Lsg. von überschüssigem $PbCl_2$ in HCl entsteht eine roth gefärbte ıs., aus der H_2O PbO_2 fällt; wahrscheinlich enthält die Flüss. $PbCl_4$ tte, C. r. **91**. 765; vergl. auch Sobrero und Selmi, A. ch. [3]

29. 161; Species Nicklès l. c. [4] **10.** 323). NaClO zersetzt $PbCl_2$ in Lsg. in Cl und PbO_2 (Balard); die gleiche Wirkung hat Cl in wässeriger Lsg. (Millon, C. r. **28.** 42). Br vermag durch seine Masse $PbCl_2$ zu zersetzen; sind Br_2 auf $PbCl_2$ vorhanden, so werden bei 400 bis 450° 12,43% $PbCl_2$ zersetzt; durch Br_{51} auf $PbCl_2$ dagegen 58,46% (Potilitzin, Bl. [2] **38.** 258). Beim Schmelzen mit S gibt es zum Theil PbS (Vogel), mit N auf 400 bis 500° erh., gibt es einen langsamen Strom Cl (Spring l. c.).

PH_3 gibt bei mässigem Erwärmen HCl, P und Metall (H. Rose, P. A. **24.** 334). Die von Göbel (J. pr. [1] **6.** 388) angeblich beobachtete Reduktion zu Metall durch Glühen in CO findet nach Bloxam (Ch. N. **52.** 183) nicht statt; CO_2 wirkt bei 400 bis 500° zersetzend (Spring l. c.).

$PbCl_2$ ist in 135 Thln. H_2O von 12,5° (Bischof), in 105,2 Thln. von 16,5° (Bell, Ch. N. **16.** 69), in weniger kochendem H_2O lösl. Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot (C. r. **77.** 24) —8000 cal., nach Thomsen (Thermochem. Unters. **3.** 337) nur —6800 cal.

Von kaltem H_2O, das HCl enthält, bedarf es 1636 Thle. zur Lsg.: es wird deshalb aus wässeriger Lsg. durch HCl gefällt (H. Rose); konz. HCl löst es reichlich, die Lsg. wird durch H_2O gefällt (Gmelin). Ditte (C. r. **92.** 718) hat über Löslichkeit in HCl-haltigem H_2O folgende Tabelle gegeben:

HCl in 100 Thln. H_2O	Menge des in 1000 Gewichtstheilen Flüss. gelösten $PbCl_2$				
	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
0,0	8,0	11,8	17,0	21,0	31,0
5,6	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
10,0	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
18,0	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
21,9	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
31,5	11,9	14,1	19,0	24.0	38,0
46,0	29,8	30,0 (bei 17°)	—	—	—

Die ungleiche Löslichkeit ist in der vorübergehenden Existenz einer Verbindung mit HCl begründet (siehe auch Berthelot, C. r. **91.** 1024). In HCl, die 0,5 Aeq. pro Liter enthält, lösen sich 0,880 g bei 11°, gegen 8,0 g in reinem H_2O (André, C. r. **97.** 1302). Engel (Bl. [3] **1.** 694) drückt die Löslichkeit des $PbCl_2$ in Tausendstel-Aeq. die in 10 ccm ges. Lsg. enthalten sind, in folgender Tabelle aus:

HCl	$PbCl_2$	HCl	$PbCl_2$	HCl	$PbCl_2$
0	0,420	2,3	0,099	29,5	0,100
0,35	0,220	3,4	0,090	46,7	0,209
0,675	0,125	4,5	0,080	73,0	0,950
1,125	0,110	5,8	0,072	96,0	1,900
1,5	0,103	11,7	0,088	111,5	3,010

ohl eine Bildung von Doppelsalzen von $PbCl_2$ und $HgCl_2$ nicht
ır ist, ist die Löslichkeit in Lsgn. von $HgCl_2$ auffallend
ls die in H_2O. Nach Formanek (Ch. C. 1887. 270; Ausz.
chem. **11.** 87) beträgt dieselbe in Lsgn. von:

$HgCl_2$ in 100 ccm H_2O	gelöstes $PbCl_2$	auf 100 $HgCl_2$ berechnet
4 g	1,8972	23,37
2 „	1,4874	26,04
1 „	1,2272	26,00
0,500 g	1,0808	22,68
0,250 „	1,0192	20,00
0,125 „	0,9926	18,08

Lsg. von $PbCl_2$ in konz. HCl wird durch H_2S nicht gefällt,
ːz von H_2O dagegen sofort (Wackenroder). $R_2S_2O_3$ löst es
ıichlich (Herschel). Auch Glycerin löst $PbCl_2$; reines Glycerin
ı0%iges (der Rest H_2O) 1,320%, 25%iges 1,036%, 12,5%iges
iesse, Soc. [2] **12.** 505).

ıidales $PbCl_2$. Durch Mischen der Lsgn. von 379 g Blei-
d 117 g NaCl in je 1 l H_2O bei gewöhnlicher T. entsteht
miger, fadenziehender Niederschlag, der aus gelatinösem,
ı $PbCl_2$ neben etwas kryst. $PbCl_2$ besteht. Dasselbe ist
ȝe beständig, geht allmählich in kryst. $PbCl_2$ über; seine
$_2$O liefert beim Erkalten sofort kryst. $PbCl_2$. Die gelatinöse
$PbCl_2$ entsteht nur aus Pb-Salzen mit organischen Säuren,
$Pb(NO_3)_2$, um so schwieriger, je verdünnter die Lsgn. sind
Velde, Ch. Z. **17.** 1908).

xychloride, Basische Bleichloride. **$3PbCl_2.PbO$** entsteht
querel (C. r. **34.** 29) durch langsame galvanische Wirkung
ƙopischen Kryst.; nach Vauquelin auch beim Glühen von
ıCl_2 mit 1 Thl. Glätte als geschmolzene, blätterige, perlgraue
beim Verreiben mit H_2O voluminös aufschwillt.

$l_2.PbO.2H_2O$ entsteht nach André (C. r. **96.** 435, 1502)
ɡiessen der Mutterlauge des Doppelsalzes $PbCl_2.6NH_4Cl.H_2O$
ıd Erhitzen des entstehenden Niederschlages mit der Flüss.
tunden auf 200°; feine glänzende Nadeln.

$_2$.**PbO** findet sich natürlich als Matlockit in durchscheinenden
sichtigen, gelblichgrünen, tetragonalen Tafeln; SG. 7,21
hil. Mag. [4] **2.** 120). Bildet sich beim Glühen von $PbCl_2$
ft, bis keine Dämpfe mehr entweichen; auch beim Zusammen-
von gleichen Mol. $PbCl_2$ und $PbCO_3$ unter Entweichen von
ereiner); beim Eingiessen einer Lsg. von PbO in NH_4Cl
rossen Ueberschuss von H_2O als weisser Niederschlag (André
epulvertes kryst. $PbCl_2$ gibt mit ziemlich konz. Lsg. von
)$_2$ zusammengestellt unter Freiwerden von Essigsäure ein weisses
s nach dem Trocknen 2 bis 2,5% H_2O enthält, bei stärkerem
ınter Verlust desselben zu einer dunkelgelben Flüss. schmilzt,
erstarrt (Brandes, A. **10.** 273).

Die Bildungswärme aus PbO und $PbCl_2$ beträgt +6520 cal. (André, C. r. 97. 1302). Mit Wasserdampf entwickelt es bei 140 bis 200° HCl (Spring, B. **1885**. 344).

$PbCl_2.PbO.H_2O$ entsteht bei der Zersetzung der NH_4Cl-Doppelsalze des $PbCl_2$ durch kaltes H_2O in Form eines amorphen, weissen Niederschlages; durch Erhitzen von $PbCl_2.6NH_4Cl + H_2O$ mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 200° bilden sich schöne weisse Nadeln von $PbCl_2.PbO.H_2O$ (André l. c.). Auch beim Kochen von $PbCl_2$ mit NH_3 auf dem Sandbade (Wood und Borden, Ch. N. **52**. 43), oder bei Zersetzung einer heissen Lsg. von $PbCl_2$ mit dem gleichen Vol. Kalkwasser (Pattinson, G. **1849**. 366) als glänzend weisser Niederschlag.

$PbCl_2.2PbO$ findet sich natürlich als Mendipit in rhombischen Kryst. vom SG. 7,077. Entsteht nach Ditte (C. r. **94**. 1180) durch Zusatz von KOH zu in H_2O suspendirtem $PbCl_2$, wobei anfangs die alkalische Reaktion trotz wiederholtem Zufügen kleiner Mengen KOH stets nach wenigen Augenblicken verschwindet; das $PbCl_2$ färbt sich dabei schwach gelb, vermehrt sein Vol. und verwandelt sich schliesslich in eine die ganze Flüss. erfüllende weisse Masse; von da ab bleibt die alkalische Reaktion der Flüss. bestehen. Durchscheinende, strahlenförmig vereinigte Nadeln; in verd. Lsgn. (ca. 10%) von Alkalien ohne Veränderung lösl. Durch konzentrirtere KOH-Lsg. färbt sich die Substanz grau und geht schliesslich in Blättchen von PbO über. Am Lichte wird sie oberflächlich braunroth; überschüssiges KOH zerstört die Färbung unter Bildung von PbO.

Die Bildungswärme aus 2PbO und $PbCl_2$ beträgt +9240 cal. (André, C. r. 97. 1302). Mit H_2O entwickelt es bei 312 bis 335° HCl (Spring, B. **1885**. 344).

$PbCl_2.3PbO$ entsteht nach Döbereiner durch Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ und PbO in der Formel entsprechenden Mengen; auch aus dem folgenden wasserhaltigen Salze durch Erhitzen. Grüngelbe Masse von blätteriger Struktur; als Pulver blassgelb. Bildungswärme beträgt aus 3PbO und $PbCl_2$ +10600 cal. (André, C. r. **97**. 1302). In Wasserdampf entwickelt es bei 420 bis 450° HCl (Spring l. c.).

$PbCl_2.3PbO.H_2O$ bildet sich nach Wood und Borden (Ch. N. 52. 43) durch Erhitzen von $PbCl_2$ mit überschüssigem NH_3 auf dem Wasserbade; nach Voigt (Ch. Z. 13. 695) beim Kochen von PbO mit konz. Lsgn. von $MgCl_2$, wobei es mit zunehmender T. und Konzentration sich auflöst; aus dem Filtr. fällt kaltes H_2O fast alles in Lsg. gegangene Oxychlorid; bei 130° verliert es H_2O, wird gelb, beim Abkühlen wieder weiss.

$PbCl_2.3PbO.3H_2O$ entsteht beim Eingiessen der Mutterlauge von $2PbO.CaCl_2.CaO.4H_2O$ (siehe dieses) in kaltes H_2O als reichlicher amorpher Niederschlag (André, C. r. **104**. 359).

$PbCl_2.3PbO.4H_2O$ entsteht nach Berzelius durch Zersetzung von $PbCl_2$ mit wässerigen Alkalien, besonders NH_3; beim Fällen von Bleiacetatlsg. mit NaCl (Berzelius); beim Zersetzen von NaCl-Lsg. mit PbO (Scheele), wobei nach Vauquelin (Scher. J. **4**. 51) auf 1 Thl. NaCl 7 Thle. PbO erforderlich sind. Wird das Gemenge mit H_2O zu einem dünnen Brei angemacht, so wird es weiss, verdickt sich unter Aufquellen des PbO, und nach einigen Tagen enthält das

Filtr. nur NaOH, kein NaCl. Nach Anthon (Rep. **77.** 105) ist die Zersetzung selbst bei 10 Thln. PbO auf 1 Thl. NaCl stets unvollständig.

Weisse, lockere Masse; verliert beim Erhitzen H_2O; gibt an Säuren PbO ab, indess $PbCl_2$ zurückbleibt; fast unlösl. in H_2O, wlösl. in NaOH-Lsg. (Vauquelin l. c.).

$PbCl_2.5PbO$ ist durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen als pomeranzengelbe Masse erhalten worden (Döbereiner); gibt in Wasserdampf erst in der höchsten T. HCl (Spring l. c.).

Die von Cross und Suguira (Soc. **33.** 405) durch Einwirkung von Cl und Luft auf PbO in höherer T. erhaltenen Oxychloride $Pb_{12}Cl_{21}O_4$, $Pb_8Cl_{16}O$ und Pb_4Cl_7O sind offenbar unrein gewesen, wahrscheinlich auch fehlerhaft analysirt.

Das unter dem Namen Kasseler Gelb bekannte Handelsprodukt, bereitet durch Schmelzen von 1 Thl. NH_4Cl und ca. 10 Thln. Massicot, Mennige oder Bleiweiss, ist kein einheitlicher Körper; enthält ungefähr $PbCl_2.7PbO$, auch etwas metallisches Pb, das in Folge Reduktion durch frei gewordenes NH_3 entsteht. Farbe schön gelb, blätterig-strahlig-kryst.; findet Anwendung als Malerfarbe.

Bleichloriddoppelsalze. Durch Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ mit KCl und NaCl entstehen homogene Kryst., gleichgültig ob von $18PbCl_2$ abwärts bis $2PbCl_2$ und KCl,NaCl von 2KCl aufwärts bis 18KCl angewendet werden. Dabei tritt stets Erniedrigung des S. ein, wie bei Legirungen, auch gewöhnlich Verminderung des SG. Bei Mischkryst. von $PbCl_2$ und KCl werden sowohl reguläre Formen, wie die des KCl, als auch rhombische, wie die des $PbCl_2$, beobachtet; beide Salze sind nach Brügelmann (Kryst. Beobacht. u. Folgerungen. Leipzig 1884; auch B. **1884.** 2359) als isodimorph anzusehen. Auf nassem Wege dargestelltes $PbCl_2.KCl$ bildet weisse Nadeln; in Lsg. kann es, wie alle Bleihalogenverbindungen, nur bei Gegenwart von überschüssigem KCl bestehen; der Ueberschuss der Alkaliverbindung muss um so grösser sein, je kleiner das AG. des Halogens ist (Herty, Am. Soc. **14.** 107). Durch Vereinigung der beiden Salze in wechselnden Verhältnissen erhielt Wells (Z. anorg. Ch. **3.** 195; Sill. [3] **45.** 121) die Salze **$3(PbCl_2.KCl) + H_2O$** als grosse, glänzende Prismen, die das H_2O erst bei ca. 200° verlieren, und **$2PbCl_2.KCl$** als weisse Prismen, deren Formen von denen des anderen Salzes verschieden sind. Ein $PbCl_2$ und NaCl enthaltender, in Tetraëdern kryst. Körper wurde von Becquerel auf galvanischem Wege dargestellt.

$PbCl_2$ mit NH_3. $PbCl_2$ absorbirt allmählich 9,31% NH_3 unter Aufschwellen; für $2PbCl_2.3NH_3$ berechnet 9,18% NH_3 (Rose, P. A. **20.** 157).

$2PbCl_2.NH_4Cl.3H_2O$ scheidet sich beim Konzentriren der Mutterlauge von $PbCl_2.PbO.H_2O$ (siehe dieses) in kleinen, glänzenden Blättchen ab (André, C. r. **96.** 435, 1502).

$2PbCl_2.9NH_4Cl.2,5H_2O$ bildet sich beim Auflösen entsprechender Mengen $PbCl_2$ in heiss ges. Lsg. von NH_4Cl und scheidet sich beim Erkalten als reichlicher Niederschlag in Form von Blättchen ab (André l. c.).

$2PbCl_2.11NH_4Cl.3,5H_2O$ bildet sich wie das vorstehende un[ter] Anwendung von 400 Thln. Lsg. von NH_4Cl (gleiche Theile NH[...]

und H_2O) und ca. 90 Thln. $PbCl_2$; perlmutterglänzende Blättchen (André l. c.).

$PbCl_2.6NH_4Cl.H_2O$ scheidet sich aus einer in niedrigerer T. als Kochhitze bereiteten Lsg. von PbO in einer aus gleichen Thln. NH_4Cl und H_2O bereiteten Lsg. nach dem Dekantiren von dem ungelöst gebliebenen PbO als kryst. Körper ab (André l. c.).

$PbCl_2.9NH_4Cl.1,5H_2O$ entsteht beim Sättigen einer kalt ges. NH_4Cl-Lsg. mit $PbCl_2$ in der Kochhitze und fällt beim Abkühlen als krystallin. Niederschlag aus (André l. c.).

$PbCl_2.10NH_4Cl.H_2O$ entsteht durch längeres Erhitzen der Lsg. des folgenden Salzes als kryst. Körper (André l. c.).

$PbCl_2.18NH_4Cl.4H_2O$ entsteht durch Lösen von 50 g PbO in einer Lsg. von 200 g NH_4Cl in 400 g H_2O als sehr harter, festhaftender Niederschlag (André l. c.).

Die von André beschriebenen Doppelsalze existiren nach Randall (Am. 15. 494) sämmtlich nicht; aus Lsgn. von 2 bis 10 g $PbCl_2$ in 250 ccm kalt ges. Lsg. von NH_4Cl kryst. $2PbCl_2.NH_4Cl$ und aus kalt ges. Lsg. von NH_4Cl, die bei 100° mit $PbCl_2$ ges. wird, $PbCl_2.2NH_4Cl$: die von André beschriebenen Salze werden als Gemenge bezeichnet. Wells und Johnston (Z. anorg. Ch. 4. 117) erklären gleichfalls die Salze André's für nicht existirend, dafür erhielten sie durch Lösen von $PbCl_2$ in heisser, konz. Lsg. von NH_4Cl und Abkühlen $3(PbCl_2.NH_4Cl) + H_2O$ und unter verschiedenen Bedingungen farblose Prismen von $2PbCl_2.NH_4Cl$.

$PbCl_2 + BaCl_2$, von Becquerel auf galvanischem Wege in seideglänzenden Kryst. dargestellt.

$PbCl_2.2MgCl_2.13H_2O$ bildet sich beim Auflösen von trockenem $PbCl_2$ in heisser konz. Lsg. von $MgCl_2$; statt reiner $MgCl_2$-Lsg. kann die bei Verarbeitung von Carnallit auf KCl resultirende sogen. Endlauge mit 31 bis 32% $MgCl_2$, $MgSO_4$ und KCl benutzt werden. Beim Erkalten kryst. tetragonale (oder hexagonale) glasglänzende, sehr hygroskopische Blättchen, die durch H_2O sofort in lösl. $MgCl_2$ und unlösl. $PbCl_2$ gespalten werden. Trockener H_2S verändert das Salz nicht, feuchter schwärzt es schnell, $(NH_4)_2S$ sofort; das bei 200° getrocknete Salz erh. sich mit H_2O ausserordentlich stark. Eine analoge Verbindung scheint auch mit $CaCl_2$ zu existiren; kryst. in Blättchen (Rob. Otto und Drewes, A. P. 228. 495).

Bleihyperchlorid.

Bleisuperchlorid.

$PbCl_4$.

Bildung. Stark abgekühlte HCl löst PbO_2 allmählich zur gelben Flüss., die mit H_2O PbO_2 gibt (Millon, J. Pharm. [3] 18. 299). Nach Rivot, Beudant und Daguin (A. Min. [5] 4. 239) entsteht eine rosenrothe Lsg., aus der Alkalien PbO_2 fällen. Die HCl-Lsg. entwickelt allmählich bei gewöhnlicher T., sofort beim Erhitzen Cl, und dabei scheidet sich krystallin. $PbCl_2$ ab (Fisher, Soc. 35. 282;

Nikoljukin, B. **1885**. 370); die Lsg. enthält Pb und Cl im Verhältnisse von 1 : 4 At. (**Fisher**); gibt mit konz. Lsg. von NH_4Cl eine unlösl. Verbindung, die sich erst bei 120° zersetzt und Pb und Cl gleichfalls entsprechend $PbCl_4$ enthält (**Nikoljukin** l. c.). Trockenes $PbCl_2$ und Cl_2 wirken nicht auf einander (**Fisher** l. c.).

Zur Darstellung von $PbCl_4$ wird 1 Thl. reines $PbCl_2$ in 20 Thln. starker HCl bei 10 bis 15° mit Cl ges., nach erfolgter Lsg. die für $2NH_4Cl$ berechnete Menge dieses Salzes in der zehnfachen Menge H_2O gelöst zugefügt; nach einiger Zeit scheiden sich Kryst. von $PbCl_4.2NH_4Cl$ ab, die beim Eintragen in konz. H_2SO_4 sich spalten. $PbCl_4$ erstarrt bei ca. —15°, hat SG. 3,18 bei 0°; gibt mit wenig H_2O ein sehr zersetzliches Hydrat, zerfällt mit viel H_2O in PbO_2 und HCl; mit HCl verbindet es sich wahrscheinlich zu $PbCl_4.2HCl$. Im Cl-Strome ist es bei Gegenwart von H_2SO_4 theilweise destillirbar; bei T. über 105° erfolgt unter Explosion Zersetzung in $PbCl_2$ und Cl_2 (**Friedrich**, B. **26**. 1434; M. **14**. 505).

Aus Bleitetraphenyl $Pb(C_6H_5)_4$ bildet sich bei Einwirkung von HCl im geschlossenen Rohre bei 230° Benzol und $PbCl_4$, das sofort zerfällt und chlorirend wirkt; der Prozess verläuft nach: $Pb(C_6H_5)_4 + 4HCl = PbCl_4 + 4C_6H_6$; $PbCl_4 + C_6H_6 = PbCl_2 + C_6H_5.Cl + 2HCl$ (**Polis**, B. **1887**. 716).

Bleihyperchloriddoppelsalze. Sobrero und Selmi (A. ch. [3] **29**. 161) hatten ein nur in Lsg. existirendes, angeblich nach: $PbCl_4.9NaCl$ zusammengesetztes Salz, **Nicklès** (A. ch. [4] **10**. 323) ein solches $PbCl_4.16CaCl_2$ durch Einwirkung von kalter HCl auf PbO_2 bei Gegenwart der entsprechenden Chloride erhalten; durch Erhitzen von PbO_2 mit HCl und Chloriden im geschlossenen Rohre entstehen solche Salze nach **Nikoljukin** (l. c.) thatsächlich.

$PbCl_4.2KCl$ entsteht durch Einleiten von Cl in konz. Lsg. von $PbCl_2$ und KCl in HCl und Zusatz einer mit Cl ges. Lsg. von $PbCl_2$ in HCl bei 0°; gelbe Kryst.; lässt sich mit Cl-haltiger HCl ohne Zersetzung auswaschen; luftbeständig; im Kapillarrohre bei 190° zersetzlich; mit H_2O tritt Zersetzung ein nach: $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$ und $PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$; die zweite Reaktion ist abhängig von der Verdünnung und T. (**Wells**, Z. anorg. Ch. **4**. 335). Das analoge Na-Salz ist nicht darstellbar, wohl aber die Salze mit Rb und Cs (**Wells** l. c.).

$PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bildet sich durch Sättigen einer Lsg. von 1 Thl. $PbCl_2$ in 20 Thln. starker HCl mit Cl bei 10 bis 15° und Zufügen der für $2NH_4Cl$ berechneten Menge dieses Salzes in der zehnfachen Menge H_2O; nach einiger Zeit scheiden sich reguläre Kryst. des Doppelsalzes ab (**Friedrich** l. c.). Auch durch Lösen von PbO_2 in wenig verd. HCl bei 0°, Filtriren der Lsg. durch Asbest und Zusatz einer kalten, konz. Lsg. von NH_4Cl in verd. HCl; gelbe Kryst. (**Wells** l. c.). Verhalten wie das des K-Salzes (**Wells** l. c.); in konz. HCl zur klaren Flüss. lösl.; beim Erwärmen derselben entweicht Cl; beim Eintragen in konz. H_2SO_4 scheidet sich $PbCl_4$ (s. d.) ab; konz. kalte HNO_3 löst es ohne Veränderung (**Friedrich** l. c.). Im Capillarrohre tritt bei 225° Zersetzung ein (**Wells** l. c.).

Ein anderes Doppelsalz $2PbCl_4.5NH_4Cl$, das **Classen** und

Zahorski (Z. anorg. Ch. 4. 100) beschrieben, ist nur mit NH_4Cl verunreinigtes $PbCl_4.2NH_4Cl$ (Friedrich l. c.) Das Doppelsalz mit $CaCl_2$ (Nicklès) konnte Wells nicht erhalten. Mit Chinolin gibt $PbCl_4$ das Doppelsalz $PbCl_4.2C_9H_7N.HCl$, mit Pyridin angeblich $2PbCl_4.5C_5H_5N.HCl$ (Classen und Zahorski l. c.).

Bleichlorit $Pb(ClO_2)_2$; MG. 340,97; 100 Thle. enthalten 65,21 PbO, 34,79 Cl_2O_3. Bildung. Bei der Fällung von $Ba(ClO_2)_2$, der im Ueberschuss ist, oder von fast neutraler Lsg. von $Ca(ClO_2)_2$ mit $Pb(NO_3)_2$ (Schiel, A. 109. 317). Ueberschuss von $Pb(NO_3)_2$ ist zu vermeiden, da er lösend wirkt.

Eigenschaften. Schwefelgelbe Krystallschuppen, besonders gross aus 50 bis 60° warmer Lsg. von $Ca(ClO_2)_2$ (Millon, A. ch. [3] 7. 327; Schiel l. c.). Zersetzt sich unter Explosion bei 126° (Millon); bei 100° (Schiel); entzündet Schwefelblumen beim Zusammenreiben; auch schon beim Liegen werden Gemenge von $Pb(ClO_2)_2$ und S oder SbS_5 unter Explosion zersetzt. Mit H_2S bildet sich anfangs PbS, weiterhin entsteht $PbSO_4$; mit verd. H_2SO_4 entwickelt sich Cl_2O_3 (Millon). Aus der Mutterlauge kryst. nach einiger Zeit ein Doppelsalz mit $PbCl_2$, das kleine, schwach gelbe Kryst., ziemlich schwerlösl. in H_2O, darstellt. Ihre Zusammensetzung schwankt zwischen $6Pb(ClO_2)_2.4PbCl_2.PbO$ und $2Pb(ClO_2)_2.PbCl_2$ (Schiel l. c.).

Bleichlorat $Pb(ClO_3)_2$; MG. 372,89; 100 Thle. enthalten 59,63 PbO, 40,37 Cl_2O_5. Entsteht beim Auflösen von PbO in wässeriger Lsg. von $HClO_3$. Weisse, glänzende Blättchen von süss-herbem Geschmack, die nicht auf Lackmus reagiren (Vauquelin, A. ch. 95. 127). Beim Krystallisiren aus heisser Lsg. bilden sich Säulen, die an der Luft matt und undurchsichtig werden (Wächter, J. pr. 30. 321); die Kryst. sind monoklin, mit dem Ba-Salz isomorph (Marignac, J. 1855. 398); zerfliesslich an der Luft; llösl. in H_2O und Alk. Bei 150° verlieren sie das Krystallwasser; bei 230° tritt plötzlich Zersetzung in Cl, O, PbO_2 und $PbCl_2$ ein; mit brennbaren Körpern detonirt das Salz durch Schlag wie $KClO_3$ (Wächter l. c.); durch Natriumamalgam wird es nicht reduzirt, durch Zn allein nur theilweise, durch Zn und H_2SO_4 vollständig (Tommasi, Mon. scient. [3] 8. 829).

Bleiperchlorat $Pb(ClO_4)_2.3H_2O$ entsteht durch Auflösen von $PbCO_3$ in wässeriger $HClO_4$ als äusserst llösl. Nadeln (Marignac l. c.); hält das Krystallwasser im Vakuum, auch bei 100° zurück (Roscoe, A. 121. 356).

$Pb(ClO_4)_2.PbO.2H_2O$. Beim Kochen einer Lsg. des vorigen Salzes mit viel überschüssigem $PbCO_3$ werden beim Verdunsten der filtr. Lsg. undeutliche, matte Kryst. erhalten, die sich durch H_2O in dieses basische Salz und einen in H_2O unlösl. weissen Rückstand, der wahrscheinlich ein viel basischeres Salz enthält, zerlegen lassen (Serullas, A. ch. 46. 306; Marignac l. c.). Bei weniger grossem Ueberschuss von $PbCO_3$ oder beim Verdunsten der Lsg., aus der die matten Kryst. anschiessen, erhält man zweierlei Kryst. von gleicher Zusammensetzung, die beide monoklin sind (Marignac). Beide Arten von Kryst. verlieren bei 100°

1 At. H_2O. Ein Doppelsalz $7[Pb(ClO_4)_2.PbO.3H_2O]+2KClO_4$ in kleinen, glänzenden, rhombischen Kryst. wurde einmal zufällig erhalten (Marignac, J. 1855. 400).

Blei und Brom.

Bleibromid.

$PbBr_2$; MG. 365,91; 100 Thle. enthalten 56,40 Pb, 43,60 Br.

Bildung. Aus PbO und HBr; mit Br-Wasser entsteht zugleich PbO_2; auch durch Fällen eines Pb-Salzes mit KBr (Balard).

Eigenschaften. Gefälltes $PbBr_2$ ist ein weisses Krystallpulver; durch Lösen in heissem H_2O in weissen, glänzenden Nadeln kryst. (Löwig). Durch Fällen von $Pb(NO_3)_2$ hat Lehmann (Z. Kryst. **10.** 1) drei Modifikationen, zuerst Sphärokryst. als bräunliche Trübung, dann Nadeln, schliesslich sechseckige Tafeln erhalten: dieselben gehen von selbst eine in die andere über. Nach Hjortdahl (l. c. **3.** 302) sind die aus Pb- und Br-haltigem Alk. gewonnenen schönen Kryt. den Messungen zufolge rhombisch. SG. nach scharfem Trocknen 6,6302 (Karsten), 6,611 bei 17,5° (Kremers); 6,572 für gefälltes $PbBr_2$ bei 19,2° (Clarke, nach Bestimmungen von Keck, Am. **5.** 240). Schmilzt in Glühhitze zur rothen Flüss. (Balard), bei ca. 490° (Ehrhardt, P. A. [2] **24.** 215) und erstarrt, wenn die Luft abgehalten wird, zur weissen, hornartigen Masse (Löwig); beim Schmelzen unter Luftzutritt geht es in in $PbBr_2.PbO$ über, wobei sich wenig weisse Nebel bilden (Balard). Spez. Wärme zwischen 0 und 60° unter dem S. ist völlig konstant; über die obere Grenze hinaus wächst sie nach einem nicht einfachen Gesetze; um so rascher, je näher man dem S. kommt, steigt schliesslich bis auf den fünffachen Werth. Die mittlere spez. Wärme vor dem Erweichen ist 0,0534; die Schmelzwärme 12,34 (Ehrhardt l. c.). Die Bildungswärme aus Pb und Br ist für 1 Aeq. = +38500 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920), für 1 Mol. = +64450 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 337). Die Verdrängungswärme bei der Bildung aus PbJ_2 und Br_2 für 1 Aeq. = +11000 cal. (Berthelot l. c.). In kaltem H_2O wlösl., in heissem oder solchem, das HCl, HNO_3, $C_2H_4O_2$ enthält, leichter lösl. (Löwig). Die Lösungswärme in H_2O ist —10040 cal. (Thomsen l. c.). In HBr, 0,5 Aeq. pro Liter, lösen sich bei 11° 1,25 g $PbBr_2$, in reinem H_2O ungefähr 5 g (André, C. r. **97.** 1302).

Durch H wird $PbBr_2$ schon unter dem S. reduzirt, geschmolzen viel rascher (Potilitzin, B. **1879.** 2171). Konz. H_2SO_4 gibt ein Gemenge von Br und HBr; geschmolzenes $PbBr_2$ wird nur durch kochende H_2SO_4 zersetzt (Balard). HNO_3 macht aus pulverigem $PbBr_2$ Br frei. In kalter Lsg. von NH_4Cl langsam, in heisser Lsg. schnell lösl.; ebenso in $NH_4.NO_3$ (Wittstein).

$PbBr_2.3H_2O$. Setzt man zu einer Lsg. von $PbBr_2$ in H_2O, die ca. 5 bis 6 g pro Liter enthält, HBr zu, so tritt Fällung ein; auf

weiteren Zusatz löst sich dieselbe auf, und in 1000 Thln. Flüss. sind auf 72% HBr 550 g $PbBr_2$ gelöst; die Löslichkeit nimmt beim Erhitzen noch zu; beim Abkühlen der Lsg. scheiden sich weisse, seideglänzende Nadeln des Hydrates ab (Ditte, C. r. **92**. 718).

Bleioxybromide. $\mathbf{PbBr_2.PbO}$ entsteht durch Glühen von $PbBr_2$ an der Luft, bis sich keine Nebel mehr zeigen (Balard); aus $PbCO_3.PbBr_2$ durch Austreiben der CO_2 (Löwig); durch Einwirkung von Bleiacetat auf $PbBr_2$ unter Freiwerden von Essigsäure (Brandes, A. **10**. 275). Gelber Körper (Balard); das nach Brandes dargestellte ist gelblichweiss, nach dem Entwässern bei 140° gelblich. Beim Erhitzen wird es citronengelb, dann rothgelb, braunroth; beim Abkühlen wieder gelblich. Beim Schmelzen stösst es dicke weisse Nebel aus; erstarrt beim Erkalten zur gelbweissen, durchscheinenden, perlglänzenden Masse. Bei seiner Bildung aus PbO und $PbBr_2$ werden +4000 cal. frei (André, C. r. **97**. 1302). In der Hitze mit Cl zersetzt, gibt es 94,92% $PbCl_2$, berechnet 94,24 (Brandes).

$\mathbf{PbBr_2.PbO.H_2O}$ entsteht beim Erhitzen der Mutterlaugen von $PbBr_2.6NH_4Br.H_2O$ mit H_2O auf 200°; kryst. in feinen Nadeln.

$\mathbf{PbBr_2.PbO.1,5H_2O}$ entsteht aus $PbBr_2.6NH_4Br.H_2O$ (siehe dieses) durch Zersetzen mit kaltem H_2O als amorpher Niederschlag, der, mit H_2O im geschlossenen Rohre erh., H_2O aufnimmt und in

$\mathbf{PbBr_2.PbO.3H_2O}$, sehr feine Krystallnadeln, übergeht (André, C. r. **96**. 435, 1502).

Die von Cross und Suguira (Soc. **33**. 405) durch Einwirkung von Br und Luft oder Br allein auf PbO erhaltenen Oxybromide $\mathbf{Pb_4Br_5O_2}$ und $\mathbf{Pb_7Br_{11}O_2}$ können keine reinen Verbindungen gewesen sein.

Bleibromidbromwasserstoff. $5PbBr_2.2HBr.10H_2O$ entsteht beim Einleiten von HBr in H_2O, in dem ein Ueberschuss von $PbBr_2$ suspendirt ist, unter Erhitzung; beim Abkühlen scheiden sich weisse Nadeln der Verbindung aus (vergl. $PbBr_2.3H_2O$) (Ditte, C. r. **92**. 718).

Bleichlorobromid Pb(Cl,Br), vielleicht $PbCl_2.PbBr_2$, wurde von Iles (Ch. N. **43**. 216) als Produkt in einem Hochofen gefunden. Weisse, zarte, dendritisch vereinigte Blättchen oder lange spitzige Nadeln; in heissem H_2O lösl. unter milchiger Trübung, die auf Zusatz einiger Tropfen HNO_3 schwindet; aus der Lsg. in H_2O kryst. feine Blättchen, auch grössere, gut ausgebildete Nadeln vom SG. 5,741; schmelzen zur rothen Flüss., die beim Erstarren gelbe, dann weisse Masse gibt; sehr beständig, wird nur bei wiederholtem Abdampfen mit H_2SO_4 vollständig zersetzt.

Bleibromiddoppelsalze. $\mathbf{2PbBr_2.KBr}$ entsteht durch Lösen der entsprechenden Menge von $PbBr_2$ in Lsg. von KBr als quadratische Blättchen von 4 bis 5 mm Diam.; wird bei Tageslicht schnell blassgrün, an der Sonne schmutzig braun (Wells, Sill. [3] **45**. 121; Z. anorg. Ch. **3**. 195).

$\mathbf{PbBr_2.KBr.H_2O}$ entsteht beim Auflösen von $PbBr_2$ in KBr in farblosen Kryst.; existirt in Lsg. nur bei Ueberschuss von KBr (Herty, Am. **14**. 107); aus der Mutterlauge von $3(PbBr_2.KBr).H_2O$ kryst. beim Stehen im Eisschranke prismatische Formen; das Salz gibt über H_2SO_4 ca. 66,6% seines H_2O ab (Wells l. c.). Entsteht auch aus KBr-Lsg.,

in welche neben $PbBr_2$ wenig PbJ_2 eingetragen wird; bei grösseren Mengen von PbJ_2 ist ein Theil des $PbBr_2$ durch PbJ_2 erzetzt (Herty, Am. **15**. 357).

3($PbBr_2$.KBr).H_2O. Glänzende, farblose, rautenförmige Kryst.; verlieren das H_2O langsam bei 100° (Wells l. c.).

$PbBr_2$.2KBr kryst. aus konz. Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ und überschüssigem KBr in kleinen Octaëdern; in wenig H_2O unzersetzt lösl., durch viel H_2O zersetzt (Löwig).

$PbBr_2$.2KBr.H_2O. Glänzende Prismen; verliert das H_2O schon theilweise über H_2SO_4, leicht und vollständig bei 200° (Wells l. c.). Entsteht auch aus KBr-Lsg. beim Eintragen von $PbBr_2$ und wenig PbJ_2 (Herty l. c.).

$PbBr_2$.2NaBr wie das K-Salz; kryst. in Säulen; durch H_2O zersetzlich (Löwig); Na-Doppelsalz ist nicht darstellbar (Herty l. c.).

7$PbBr_2$.12NH_4Br.7H_2O entsteht beim Auflösen von $PbBr_2$ in Lsg. von NH_4Br; kleine, sich rasch trübende Krystallwarzen.

$PbBr_2$.6NH_4Br.H_2O bildet sich durch Digeriren von PbO mit Lsg. von NH_4Br als stark adhärirende Krystallkrusten; entspricht der analogen Cl-Verbindung (André, C. r. **96**. 435, 1502).

2$PbBr_2$.14NH_4Br.3H_2O kryst. aus der Mutterlauge des ersten Salzes; weniger veränderlich an der Luft.

$PbBr_2$.2$MgBr_2$ + 16H_2O entsteht durch Eintragen von so viel $PbBr_2$ in siedende $MgBr_2$-Lsg., als sich löst; die filtr. Lsg. gibt grosse, halbdurchsichtige, monokline Kryst., die durch H_2O, Alk. in die Komponenten zerlegt werden; in einer Atm. von H_2S unter Bildung von PbS zersetzt; in Essigsäure enthaltendem H_2O lösl.; das Krystallwasser entweicht zwischen 100 und 104° (Otto und Drewes, A. P. **229**. 585).

Bleihyperbromid. Unter den für $PbCl_4$-Doppelverbindungen eingehaltenen Versuchsbedingungen konnte nur eine Verbindung $Pb_2K_3Br_8$.$4H_2O$, auch $2PbBr_2.3KBr.Br.4H_2O$ geschrieben, in der Form von dunkelbraunen, festen, scharf begrenzten Prismen erhalten werden; diese schliessen etwas KBr ein, sind leichter zersetzlich als das entsprechende Jodid; kryst. mit diesem zusammen als ziemlich beständige, isomorphe Mischung $Pb_2K_3(Br,J)_8.4H_2O$ in tetragonalen Prismen (Wells, Z. anorg. Ch. **4**. 346). Aus Bleihyperchlorid-Chinolinchlorhydrat entsteht durch KBr das Doppelsalz $PbBr_4.2C_9H_7N.HBr$ als zinnoberrother Körper (Classen und Zahorski, Z. anorg. Ch. **4**. 100).

Bleibromat $Pb(BrO_3)_2.H_2O$ fällt aus konz. Pb-Lsgn. auf Zusatz von $HBrO_3$ oder deren Salzen als weisses Pulver (Balard); durch Lösen von $PbCO_3$ in erw. wässeriger Lsg. von $HBrO_3$ und Verdunsten der Lsg. entstehen kleine, glänzende, luftbeständige Kryst., die mit denen des Sr-Salzes isomorph sind (Rammelsberg). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4 nicht; bei 180° tritt Zersetzung ein, wobei PbO_2 entsteht; lösl. in 75 Thln. kaltem H_2O (Rammelsberg, P. A. **52**. 96).

Blei und Jod.

Bleijodid.

PbJ_2; MG. 459,47; 100 Thle. enthalten 44,92 Pb, 55,08 J.

Bildung und Darstellung. Entsteht bei der Einwirkung von HJ auf metallisches Pb und wird dabei kryst. erhalten (Deville, C. r. 42. 894). Durch Fällen eines lösl. Pb-Salzes mit wässerigem HJ, KJ, FeJ_2 (Gay-Lussac); aus $Pb(NO_3)_2$ mit KJ (Boullay, A. ch. 34. 366), mit CaJ_2 (Hurant, J. Ph. [3] 15. 34). Bei Anwendung von Bleiacetat ist ein Ueberschuss desselben zu vermeiden, da sonst dem PbJ_2 basisches Salz PbJ_2,PbO beigemengt ist (Inglis; Brandes, A. 10. 266); wird allmählich Bleiacetat zu KJ gegeben, so fällt zuerst pulveriges, später in gelben Blättchen sich ausscheidendes PbJ_2. Wird die 10%ige Lsg. von KJ mit sehr wenig Essigsäure versetzt, so fällt sofort krystallin. PbJ_2; von mehr Essigsäure wird es gelöst und erst beim Neutralisiren mit NH_3 oder KOH gefällt; je verdünnter die Lsgn., desto schönere Kryst. (Henry, J. Ph. 17. 267; Hoppf, Kastn. 22. 71). Beim Fällen von KJ-Lsg. mit Essigsäure enthaltender Lsg. von Bleiacetat fällt PbJ_2 grünlich oder dunkelblau, nicht gelb, und enthält freies J, das durch H_2O, Alk., KOH-Lsg. nicht entfernt werden kann (Girault, J. Ph. 27. 396). Bleiacetat, das mit Weinsäure und dann mit NH_3 versetzt wird, gibt mit KJ keine Fällung (Jörgensen). Aus $PbSO_4$ und $Pb_3P_2O_8$ entsteht es durch KJ im Ueberschuss (Campani, G. 1876. 461). Auf galvanischem Wege wird es kryst. erhalten, wenn zwei unten mit Thon geschlossene Cylinder, der eine mit $Pb(NO_3)_2$, der andere mit KJ gefüllt, durch einen Pb-Draht verbunden, in eine leitende Flüss. getaucht werden (Becquerel).

Eigenschaften. Pomeranzengelbes Pulver oder goldgelbe, biegsame, sechsseitige Blättchen (Boullay, Denot); kurze Säulen (Inglis). SG. 6,0282 (Karsten), 6,07 (Schiff), 6,110 (Boullay), 6,384 (Filhol). Beim Erhitzen färbt es sich rothgelb, ziegelroth, zuletzt braunschwarz (Henry, Brandes). Schmilzt in höherer T., bei ca. 375° (Ehrhardt, P. A. [2] 24. 215), 383° (Rodwell, Proc. R. Soc. 32. 540) zur durchscheinenden, rothbraunen Flüss., die zur gelben Masse erstarrt (Gay-Lussac, Brandes); verdampft in starker Glühhitze (Davy); der Sied. liegt zwischen 861 und 954° (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). Die spez. Wärme zwischen 0 und 60° unter dem S. ist völlig konstant. nahe dem S. beträgt sie das Achtfache; die mittlere spez. Wärme unter dem S. = 0,0430, über dem S. = 0,0645; die Schmelzwärme ist 11,50 (Ehrhardt l. c.). Der kubische Ausdehnungskoeffizient für 1° zwischen 0 und 205° ist 0,00008317, zwischen 205 und 253° 0,0006378, zwischen 253 und 383° (dem S.) 0,000180 (Rodwell, Proc. R. Soc. 32. 540). Die Bildungswärme aus Pb und J_2 ist für 1 Aeq. = +26400 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920), für 1 Mol. = +39800 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337).

Durch Licht wird trockenes PbJ_2 nicht verändert; feuchtes wird bei Luftzutritt in direktem Sonnenlichte sehr langsam unter Bildung von freiem J, PbO_2 und $PbCO_3$ (Schmid, P. A. 127. 493), in höherer T., beim S., bei Luftzutritt unter Bildung von $PbJ_2.PbO$ zersetzt (Brandes); durch Cl, Br in höherer T. zersetzt (Brandes); von HCl-Gas schon unter dem S. (Hautefeuille, Bl. [2] 7. 200). Beim Kochen mit H_2O und Fe, leichter noch mit Zn wird Pb abgeschieden (Berthemot, J. Ph. 13. 412); beim Kochen mit Na_2CO_3, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ wird es in $PbCO_3$ und J-Metall zersetzt. Löst sich in kalter Lsg. von NH_4Cl, reichlich in warmer, vermuthlich zu einem Doppelsalz (Völkel); in Lsgn. von NH_3, $(NH_4)NO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ (Wittstein, Rep. 63. 331), in $Na_2S_2O_3$ (Field, Soc. [2] 1. 28); von Na_2SO_3 wird es in $PbSO_3$ und NaJ zersetzt (Michaelis und Koethe, B. 1873. 999); durch Kochen mit Ae. gibt es J an diesen ab neben sich bildendem Oxyjodid (Vogel, J. pr. 22. 148). H_2O löst bei 20° 0,0017, bei 27° 0,002, bei 100° 0,0039 Thle. PbJ_2 (Lassaigne, Berz. J. 12. 152); 1 Thl. PbJ_2 braucht 1235 Thle. kaltes H_2O, 194 Thle. (Denot), 187 Thle. (Berthemot) von 100°; Lsg. ist farblos; ferner lösl. in konz. Lsgn. von KJ, NaJ, BaJ_2, SrJ_2, CaJ_2, MgJ_2, daraus durch H_2O vollständig fällbar (Berthemot).

Blaue Bleijodide. Die von Durand (N. J. Ph. 2. 311), Jammes (l. c. 3. 256), Filhol (J. pr. [1] 35. 382) beschriebenen blauen Jodide zeigen keine konstante Zusammensetzung, sind auch keine J-reicheren Verbindungen; sie entstehen nur bei Gegenwart von Bleihydroxyd, das J auf seiner Oberfläche mit blauer oder violetter Farbe zu kondensiren vermag (Ditte, C. r. 93. 64).

Bleioxyjodide. Basische Bleijodide. **$PbJ_2.PbO$** entsteht durch Fällen von KJ mit grossem Ueberschusse von Bleiacetat und Auskochen des Niederschlags mit H_2O zur Entfernung des KJ (Brandes, A. 10. 269); wird statt neutralem Acetat basisches zur Fällung angewendet, so bildet sich auch etwas $PbJ_2.2PbO$ (Brandes). Nach Wood und Borden (Ch. N. 52. 43) entsteht $PbJ_2.PbO$ bei Einwirkung von NH_3 auf PbJ_2 schon bei gewöhnlicher T.; beim Erhitzen der Flüss. entstehen Oxyjodide von wechselnder Zusammensetzung; indem jedoch das gebildete PbO wieder auf NH_4J wirkt, nähert sich die Zusammensetzung des Niederschlags wieder mehr der Formel $PbJ_2.PbO$. Blass citronengelber Niederschlag; nach Gregory (J. Ph. 18. 24) grüngelbe Nadeln; schmilzt zwischen 300 und 350°, zersetzt sich dabei unter Bildung weisser Nebel, von J-Dampf und Hinterlassung von nur wenig J enthaltendem PbO (Denot, J. Ph. 20. 1). Durch Cl wird es in $PbCl_2$ übergeführt (Brandes); Essigsäure entzieht das PbO, PbJ_2 dabei zurücklassend (Brandes; Denot l. c.).

$PbJ_2.PbO.0,5H_2O$ entsteht bei Einwirkung von KJ-Lsg. auf Bleihydroxyd, auch aus PbO_2 und KJ; kryst. (Ditte, C. r. 92. 1454).

$PbJ_2.PbO.J_3$ bildet sich durch Lösen von 10 g J in 100 ccm absolutem Alk. und Zusatz einer Lsg. von 50 g kryst. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in 150 ccm H_2O und 300 ccm absolutem Alk.; man lässt in gut verschlossener Flasche 14 bis 16 Stunden stehen, filtr. vom abgeschiedenen basischen Jodide ab und vermischt mit 1000 ccm H_2O; der braunrothe

Niederschlag ist sofort mit kaltem H_2O zu waschen, an der Luft bis zum Verschwinden des Geruches nach J liegen zu lassen. Dunkelbräunlich-violettrothes Pulver, bei gewöhnlicher T. unverändert, verliert bei 100° langsam, bei 200° schnell J, lässt dabei $PbJ_2.PbO$ als chromgelbes Pulver zurück; beim Kochen mit H_2O entweicht J unter Bildung von in H_2O unlösl. $PbJ_2.PbO.H_2O$; in absolutem Alk. ist die Verbindung nur sehr wenig lösl.; da aber der Alk. kein J entzieht, müssen die 3 At. J in chemischer Verbindung, nicht als Gemenge vorhanden sein (Gröger, M. **13**. 510). Vergl. bei Bleihyperjodid.

$PbJ_2.2PbO$ entsteht durch Fällen von basischem Bleiacetat mit KJ im Ueberschusse als H_2O-freie Verbindung (Denot l. c.); nach Kühn (A. P. [2] **50**. 281) ist die Formel $PbJ_2.2PbO.H_2O$; das H_2O entweicht bei 100°. Auch beim Kochen von PbO mit ges. Lsg. von PbJ_2 bildet sich das wasserfreie Produkt (Kühn l. c.).

$PbJ_2.3PbO.2H_2O$ fällt aus siedender Lsg. von PbJ_2 mit überschüssigem NH_3 als weisser, pulveriger Niederschlag (Kühn).

$PbJ_2.5PbO$ bildet sich beim Fällen von sechsbasischem Bleiacetat mit überschüssigem KJ (Denot), auch beim Erhitzen von Bleiperjodat (Rammelsberg, P. A. **134**. 523).

$PbJ_2.5PbO.7H_2O$ entsteht aus $PbJ_2.PbO.0,5H_2O$ bei Einwirkung von viel KOH als kryst. Körper (Ditte l. c.). Die von Cross und Suguira (Soc. **33**. 405) durch Einwirkung von J und Luft auf PbO erhaltene Verbindung $Pb_9J_2O_8$ könnte $PbJ_2.8PbO$ sein; eine andere Verbindung $Pb_9J_4O_6$ ist sehr unwahrscheinlich.

Bleijodiddoppelsalze. **$PbJ_2.PbCl_2$** entsteht durch Lösen von PbJ_2 in kochender HCl; die rothgelbe Lsg. gibt beim Erkalten schwefelgelbe, durch H_2O zersetzliche Prismen (Labouré, J. Ph. [3] **4**. 328; Dietzel, D. **190**. 42). Auch durch Kochen von 1 Thl. $PbCl_2$ mit 6 Thln. KJ oder NH_4J und 50 Thln. H_2O (Field, Ch. N. **67**. 157).

$PbJ_2.2PbCl_2$ kryst. aus der Lsg. von PbJ_2 in heisser Lsg. von NH_4Cl, auch durch Zusatz von NaJ zur wässerigen Lsg. von $PbCl_2$ in gelben Nadeln (Poggiale, J. pr. **35**. 329).

Durch Einwirkung von Metallchloriden auf PbJ_2 entstehen keine konstanten Verbindungen; entweder schwefelgelbe Nadeln, die zwischen $PbJ_2.PbCl_2$ und $PbCl_2$, oder dunkler gelbe Nadeln, die zwischen $PbJ_2.PbCl_2$ und PbJ_2 liegen (Engelhardt, J. pr. **67**. 293). Beim Kochen von 5 Thln. $PbCl_2$ mit 1 Thl. KJ oder NH_4J und 250 Thln. H_2O erhielt Field (Ch. N. **67**. 157) die Verbindungen $PbJ_2.3PbCl_2$ und $PbJ_2.5PbCl_2$.

$PbJ_2.PbCl_2.PbO$ findet sich natürlich als Schwarzenbergit; Krystallform desselben siehe bei Bertrand (Bl. soc. minéral. de France 1881). Durch Fällen von konz. Lsg. von KJ und KCl mit wenig überschüssigem Bleiacetat, Lösen in H_2O und wenig Essigsäure und Abdampfen entstehen gut ausgebildete, grünlichgelbe Prismen (Dietzel l. c.).

$PbJ_2.PbBr_2$, auch **$PbJ_2.3PbBr_2$** und **$PbJ_2.6PbBr_2$** entstehen durch Vereinigung der beiden Komponenten in entsprechenden Verhältnissen. Näheres darüber nicht bekannt (Grissom und Thorpe, Am. **10**. 226).

$PbJ_2.HJ + 5H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von HJ und Luft auf fein vertheiltes Pb; auch durch Lösen von PbJ_2 in HJ, schön kryst., leicht zersetzlich (Guyot, J. ch. méd. **12**. 247; Lassaigne l. c. [2] 2.

247). Beim Sättigen von mit H_2O zum Brei angerührtem PbJ_2 mit HJ entstehen diesem ähnliche, etwas heller gefärbte Kryst., die durch Wärme, auch viel H_2O in PbJ_2 und HJ zerfallen (Berthelot, C. r. **91**. 1024). Bildungswärme für $PbJ_2 + HJ$ (Gas) $+ 5H_2O$ (flüss.) = 23300 cal., für $5H_2O$ (fest) = 16100 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **23**. 85); in konz. Lsg. von HJ soll $PbJ_2.2HJ + 10H_2O$ anzunehmen sein (Ditte, C. r. **92**. 718).

$PbJ_2.KJ + 2H_2O$. Zu einer Lsg. von 4 g $Pb(NO_3)_2$ in 15 ccm H_2O wird eine heisse Lsg. von 15 g KJ in 15 g H_2O zugefügt und unter Umrühren abkühlen gelassen; weisse, nadelförmige Kryst.; durch Erhitzen zersetzlich unter Zurücklassung von PbJ_2 in der Form der ursprünglichen Kryst.; beim Abkühlen unter Rückbildung des Salzes wieder weiss werdend; verlieren das Krystallwasser bei gewöhnlicher T. über H_2SO_4 (Herty, Am. **14**. 107). Wells (Sill. [3] **45**. 121; Z. anorg. Ch. **3**. 195) erhielt es in gleicher Weise wie die entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen als dünne, blassgelbe Nadeln mit 2 Mol. H_2O, das schon im Exsiccater über H_2SO_4 abgegeben wird. Das Salz enthält 2,5 Mol. H_2O; ist von 144 bis 203° ohne Zersetzung in die Komponenten lösl.; in Berührung mit H_2O scheidet sich unter 144° PbJ_2, oberhalb 203° KJ ab; S. des Doppelsalzes über 203°; dabei noch H_2O-haltig (Schreinemakers, O. **9**. 57). Dieses Salz soll allein existiren; alle anderen von Boullay, Ditte und Berthemot beschriebenen Salze konnten nicht erhalten werden (Herty l. c.). Nach den letzten Angaben Schreinemaker's (O. **10**. 467) ist der Krystallwassergehalt richtig $2H_2O$, nicht $2,5H_2O$; entgegen seinen früheren Angaben besitzt das Salz keinen bestimmten S., zeigt auch als solches keine bestimmte Löslichkeit. Beim Lösen wechselnder Mengen von $PbBr_2$ in Lsgn. von KJ verschiedener Konzentration entsteht nur das Salz $PbJ_2.KJ.2H_2O$; bei der Einwirkung von KBr-Lsg. auf PbJ_2 bilden sich nadelförmige Kryst., die als isomorphe Gemische von $PbKBr_3.H_2O$ und $PbKJ_3.H_2O$ betrachtet werden; bei Anwendung verd. KBr-Lsg. tafelförmige Kryst. frei von Krystallwasser, die Gemische von $PbKBr_3$, $PbKJ_3$ und $PbBr_2$ sind; mit zunehmendem J-Gehalt und abnehmendem Br-Gehalt bildet sich fast ausschliesslich $PbJ_2.KJ.2H_2O$ (Herty, Am. **15**. 81).

$PbJ_2.2KJ + H_2O$, beim Lösen von PbJ_2 in konz. Lsg. von KJ; daraus in oft mehrere Centimeter langen Nadeln kryst. (Ditte, C. r. **92**. 1341); auch bei Einwirkung von KJ und CO_2 auf PbO_2 unter Freiwerden von J (Ditte, C. r. **93**. 64). In höherer T. unter Entweichen des H_2O zersetzt; weiterhin unter Verflüchtigung des PbJ_2 schmelzend; absoluter Alk. entzieht den Kryst. H_2O und färbt sie gelb. Auch ein Salz mit $2H_2O$ soll existiren (Ditte).

$3PbJ_2.4KJ$ entsteht beim Kochen von 1 Thl. irgend eines Pb-Haloides mit 30 Thln. KJ und 75 Thln. H_2O in hellgelben Nadeln; je nach der Menge der einwirkenden Halogenverbindung resultiren andere Produkte, so PbClJ, $3PbCl_2.PbJ_2$, $5PbCl_2.PbJ_2$ (Field, Ch. N. **67**. 157).

$3PbJ_2.4KJ + 6H_2O$ kryst. aus der Mutterlauge von $PbJ_2.5KJ$; daraus auch durch Alk. fällbar; durch Fällen von mässig konz. Lsg. von KJ mit $Pb(NO_3)_2$ (Boullay, A. ch. **34**. 366); beim Kochen von PbJ_2 mit K_2CO_3 neben $PbCO_3$ (Berthemot, J. Ph. **3**. 311). Weisse,

seideglänzende Nadeln; luftbeständig; durch Erhitzen gelb werdend; zur rothen Flüss. schmelzend, zur gelben Masse erstarrend; durch H_2O zersetzt; nicht zersetzt durch kalten Alk., durch heissen wird KJ gelöst, PbJ_2 bleibt zurück (Boullay l. c.).

$PbJ_2.5KJ$ entsteht durch Eingiessen von $Pb(NO_3)_2$ in überschüssige konz. Lsg. von KJ; seideglänzende, gelbliche Kryst. (Boullay).

$PbJ_2.NaJ$ bildet sich durch Zusatz von NaJ aus heisser Lsg. von PbJ_2 (Poggiale, C. r. **20.** 1180); auf galvanischem Wege (Becquerel); durch Eintragen von PbJ_2 in ges. Lsg. von NaJ, Eindampfen und Abkühlen (Herty, Am. **14.** 107); gelbe, glänzende Blätter (Poggiale); seideglänzende Nadeln (Becquerel); nadelförmige Kryst., sehr zerfliesslich, bei 110° H_2O-frei, Krystallwasser nicht bestimmbar; durch H_2O und Erwärmen zersetzlich (Herty l. c.).

$PbJ_2 + 2NH_3$. 100 Thle. PbJ_2 absorbiren 7,19 Thle. NH_3; für $2NH_3$ berechnet 7,37; weisser Körper, unter H_2O anfangs unverändert, dann in NH_4J, PbO und etwas PbJ_2 zerfallend; gibt an der Luft fast alles NH_3 ab (Rammelsberg, P. A. **48.** 166); an der Luft haltbar. durch Erwärmen zersetzlich (Labouré, N. J. Ph. **4.** 328).

$PbJ_2.3NH_4Cl$ fällt aus konz. kochender Lsg. von KJ und NH_4Cl mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$; beim Lösen von PbJ_2 mit kochender konz. Lsg. von NH_4Cl (Völkel, Behrens, P. A. **62.** 152); kleine, gelbliche, seideglänzende Nadeln; mit H_2O zersetzlich.

$PbJ_2.4NH_4Cl + 2H_2O$ entsteht aus der Mutterlauge von $PbJ_2.2PbCl_2$ beim Abdampfen; feine, seideglänzende, ästige Nadeln; an der Luft gelb werdend, mit H_2O zersetzlich (Poggiale, C. r. **20.** 1180).

PbJ_2 und NH_4J. Durch überschüssiges NH_4J fällt aus $Pb(NO_3)_2$ ein durch viel H_2O zersetzlicher, weisser Niederschlag (Boullay).

$3PbJ_2.4NH_4J$ entsteht wie das analoge K-Salz beim Kochen von 1 Thl. irgend eines Pb-Haloides mit 30 Thln. NH_4J und 75 Thln. H_2O; kryst. in hellgelben Nadeln; bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse ergeben sich dieselben Produkte wie bei KJ (Field l. c.).

$PbJ_2.2MgJ_2 + 16H_2O$, wie das analoge Cl-Salz beim Eintragen von PbJ_2 in siedende, konz. Lsg. von $MgCl_2$ erhalten; beim Erkalten scheiden sich gelbe, wahrscheinlich rhomboëdrische Kryst. aus; verliert bei 140° das Krystallwasser; bei 150° unter Abspaltung von J zersetzt; an der Luft unter Abscheidung von PbJ_2 zerfliessend; durch H_2O in lösl. MgJ_2 und unlösl. PbJ_2 gespalten (R. Otto und Drewes, A. P. **229.** 179).

Bleihyperjodid. Nach dem für $PbCl_4.2KCl$ eingehaltenen Verfahren konnte nur, wie bei $PbBr_4$, das Salz $2PbJ_2.3KJ.J.4H_2O$ in glänzenden, schwarzen Prismen, verunreinigt mit wechselnden Mengen von KJ erhalten werden; es ist ziemlich beständig, gibt mit dem analogen Br-Salze isomorphe Gemische (Wells, Z. anorg. Ch. **4.** 346). Bei der Einwirkung von KJ auf Bleihyperchlorid-Chinolinchlorhydrat bildet sich braunschwarzes $PbJ_4.2C_9H_7N.HJ$ (Classen und Zahorski, Z. anorg. Ch. **4.** 100). Vergl. J-haltiges Bleioxyjodid.

Bleijodat $Pb(JO_3)_2$ fällt aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch Lsgn. von HJO_3 oder deren lösl. Salzen sofort als weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen wasserfrei ist; in mässiger Glühhitze zerfällt es in J, O und

altiges PbO (Pleischl, Schw. 45. 18; Rammelsberg, P. A. 44.). Mit konz. HCl entwickelt es Cl, daneben entstehen H_2O, JCl_3 . $PbCl_2$ (Filhol); sehr wlösl. in H_2O (Pleischl), schwierig in HNO_3 ımmelsberg).

Bleiperjodat $Pb_3J_2O_{10}.2H_2O$ fällt aus $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch HNO_3-tige Lsg. von $Na_4J_2O_9.3H_2O$ oder wässerige Lsg. von $NaJO_4$ als sser Niederschlag, der in verd. HNO_3 lösl., in wässeriger Lsg. von $O_4.H_2O$ unlösl. ist, durch verd. H_2SO_4 zersetzt wird (Benckiser, 17. 254). Unter dem Mikroskop krystallin. (Langlois, A. ch. [3] 257); wird bald gelblich (Lautsch, J. pr. 100. 65). Beim Trocknen Vakuum gibt das Salz bei 120 bis 130° (Langlois), bei 140° ıutsch) noch kein H_2O ab; färbt sich dabei röthlich, wird schwerer . in HNO_3. Das H_2O wird erst bei T. abgegeben, bei denen Zer- ;ung eintritt; dabei erfolgt Bildung von $PbJ_2.5PbO$ (Rammelsberg, A. 134. 523).

Blei und Fluor.

Bleifluorid $PbFl_2$; MG. 244,51; 100 Thle. enthalten 84,41 Pb, 59 Fl; bildet sich aus Bleihydroxyd oder $PbCO_3$ durch Einwirkung . wässeriger Lsg. von HFl (Frémy, Berzelius, P. A. 1. 311). Durch len von Pb-Lsgn. mit lösl. Fl-Metallen entstehen Kryst., die Fl-Metalle gemengt enthalten (Frémy). Weisses, krystallin. (Frémy), amorphes heele) Pulver; SG. 8,241 (Schröder, Dichtemess. Heidelberg 1873); ht schmelzbar, zur gelben Masse erstarrend (Berzelius); beim Er- zen bei Luftausschluss, auch im O beständig, zerfällt es bei Zutritt ı feuchter Luft oder Wasserdampf unter Bildung von HFl und basi- em Salz (Frémy). Mit S in Glasgefässen bei Luftzutritt erh., gibt es S, SO_2 und $SiFl_4$ (Unverdorben); bis 140° sind S und $PbFl_2$ ohne rkung auf einander (Pfaundler, A. W. 46. 2. Abth. 258); NH_3 wandelt es in basisches Fluorid; konz. H_2SO_4 zersetzt es schon bei röhnlicher T. (Gay-Lussac und Thénard). Wlösl. in H_2O, ebenso wässeriger HFl (Berzelius); etwas löslicher in HCl und HNO_3 ay-Lussac und Thénard). Die Bildungswärme aus $Pb(OH)_2$ + IFl = +48600 cal. (Guntz, C. r. 98. 303). Ueber basisches $PbFl_2$ he Berzelius (l. c.); Analyse fehlt.

$PbFl_2.PbCl_2$ entsteht durch Fällen von NaFl-Lsg. mit Lsg. von Cl_2, auch von Lsg. von NaFl und NaCl mit Bleiacetat. Weisses lver, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbar; wlösl. in H_2O; llösl. HNO_3 (Berzelius). Ueber $PbFl_2$-Verbindungen mit $Pb(NO_3)_2$ (?) ıe Berzelius.

Bleihyperfluoridkaliumfluorid. Bei der Einwirkung von HFl und 1.HFl auf PbO_2 entstehen farblose, monokline Nadeln $PbFl_4.3KFl.HFl$, mit dem entsprechenden Sn-Salze Marignac's isomorph sind. Bei)° entweicht HFl, in noch höherer T. Fl; konz. H_2SO_4 gibt an- einend $PbFl_4$ (Brauner, Ch. N. 69. 200).

Blei und Schwefel.

Es existirt nur ein sicher festgestelltes Sulfid PbS. Die von Bredberg (P. A. 17. 274) dargestellten Pb_4S und Pb_2S sind nur Gemenge von PbS und Pb; ebenso das von Berthier (A. ch. 22. 240) durch Reduktion von $PbSO_4$ im Kohlentiegel erhaltene Pb_2S. Auch ein von Berzelius aus Pb-Lsgn. mit K_2S_5 enthaltenes PbS_5 kann nicht Anspruch machen, als selbständige Verbindung zu gelten.

Bleisulfid.

PbS; MG. 238,37; 100 Thle. enthalten 86,58 Pb, 13,42 S.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Bleisulfid, der Bleiglanz, scheint den Alten bekannt gewesen zu sein; seine Zusammensetzung wurde jedoch erst spät erkannt. Boyle wusste, dass durch Fe beim Erhitzen Pb abgeschieden wird. Fourcroy und Hahnemann erkannten gleichzeitig 1787 die Fällbarkeit von Pb-Lsgn. durch H_2S-Wasser (Kopp, Gesch. d. Chemie 4. 133).

Vorkommen. Bezüglich der Form und wichtigsten Fundorte von Bleiglanz vergl. bei Pb. Der Bleiglanz oder Galenit (v. Kobell) enthält häufig andere Metallsulfide beigemengt, z. B. so die von Ag, Zn, Cd, Cu, Fe, As und Sb.

Bildung. Der natürlich vorkommende Bleiglanz muss nicht durch Reduktion von $PbSO_4$ entstanden sein, da beim Erhitzen von anderen Sulfiden auch Bildung von H_2S zu beobachten ist. Pyrite geben im geschlossenen Rohre auf 120° erh. $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 und H_2S (Burghardt, Ch. N. 37. 49).

PbS entsteht beim Eintragen von S in geschmolzenes Pb unter Erglühen; Pb-Streifen verbrennen im S-Dampf zu PbS (Winkelblech, A. 20. 37); beim Erhitzen von PbO mit überschüssigem S; bei Gegenwart von H_2O erfolgt Bildung schon im geschlossenen Rohre unter Glühhitze nach: $4PbO + 4S + Aq = 3PbS + PbSO_4 + Aq$, ohne dass das H_2O sich direkt an der Reaktion betheiligt (Senderens, C. r. 104. 58); durch Einwirkung von H_2S oder Schwefelalkalien auf PbO, auch PbO_2 (Priwoznik, B. 1873. 1291), sowie Pb-Salze. Bei Anwesenheit einer konz. Lsg. von Gummi tritt keine Bildung von PbS ein (Lefort und Thibault, Ch. N. 46. 286). Ganz reines PbS entsteht durch Waschen des gefällten PbS mit H_2O, Vertheilen desselben in H_2O, neuerliches Einleiten von H_2S, nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und mässiges Erhitzen erst in H_2S, dann in trockenem H (Rodwell, Soc. [2] 1. 42). Kryst. PbS entsteht bei Einwirkung von H_2S auf $PbCl_2$ in hoher T. (Durocher, C. r. 32. 823); beim Erhitzen von amorphem PbS mit ges. H_2S-Wasser in geschlossenen Röhren (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 129); beim Erhitzen von mit Kreide gemischtem

amorphem PbS bis Rothglut (Stolba, J. pr. 89. 122); beim Glühen von bei 100° getrocknetem amorphem PbS in H, CO, CO_2 unter theilweiser Sublimation von kryst. PbS (Rodwell; vergl. Eigenschaften); bei der Zersetzung von Bleisilikaten durch S in sehr hoher T. (Sidot, C. r. 62. 999); durch Erhitzen von PbO mit CS_2-Dampf (Schlagdenhauffen, J. Ph. [3] 34. 175); durch starkes Erhitzen von Pb mit einem Fünftel seines Gewichtes Schwefelkies und etwas Stärkemehl unter einer Decke von Borax (de Marigny, C. r. 58. 967); durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. trockenem gefällten PbS, 6 Thln. trockenen K_2CO_3 und 6 Thln. S bei heller Rothglut, Ausziehen der kalten Masse mit H_2O (R. Schneider, J. pr. [2] 9. 209; 10. 55); durch Einwirkung von $NH_4.CNS$ bei T. über 180° auf Bleiacetat, wobei die Zersetzung des $NH_4.CNS$ in CO_2, NH_3 und H_2S die Bildung veranlasst (Weinschenk, Z. Kryst. 18. 1). Bildung erfolgt ferner durch Druck. Geraspeltes Pb und gepulverter S geben unter einem Drucke von 7000 Atm. bei einer Pressung 1,32%, bei zwei Pressungen 19,32%, bei vier 28,08%, bei sechs 34,60% des Gemenges an krystallin. PbS (Spring, Bl. [2] 41. 497; vergl. auch die Bemerkungen von Janettaz l. c. 41. 114).

Beim Einleiten von H_2S in Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ entsteht je nach Umständen kryst. oder amorphes PbS. Aus einer Lsg. von 3 g $Pb(NO_3)_2$ in 250 ccm 10%iger HNO_3 erhält man bei 15° Würfel von 0,019 mm, bei 40 bis 90° solche von 0,025 bis 0,028 mm Seitenlänge; enthält die Lsg. nur 1% HNO_3, so ist der Niederschlag anfangs körnig oder amorph, wird aber mit Zunahme der frei werdenden Säure krystallin. Aus mit Essigsäure angesäuerten Lsgn. fällt nur amorphes PbS; die in neutralen oder schwach sauren Pb-Lsgn. entstehende schillernde Haut ist, obwohl sie nach dem Trocknen glänzende Flitter darstellt, doch nur amorphes PbS (Muck, Z. 1868. 241). Bei längerem Kontakte von Stangenschwefel mit einer Lsg. von Pb in KOH entstehen neben amorphem PbS erkennbare Würfel (Flach, mitgetheilt von Muck l. c.).

Nicht gebildet wird PbS durch $Na_2S_2O_3$, während alle anderen durch H_2S fällbaren Metalle damit Sulfide geben (Orlowsky, Fr. 1883. 357).

Eigenschaften. Das natürliche PbS kryst. in regulären Formen, auch Zwillingskryst. SG. 7,25 bis 7,7; 7,766, die niedrigeren Zahlen erklären sich dadurch, dass beim Kochen von PbS mit H_2O etwas PbS oxydirt wird (Hannay, Ch. N. 67. 291); in sehr dünnen Scheiben lässt es bräunlichgelbes, glänzendes Licht durch (Henry, B. 1870. 353). Das künstlich dargestellte PbS ist bleigrau, bildet zum Theil grössere Kryst., gewöhnlich Würfel, selten Octaëder (Weinschenk l. c.), auch nur an einander gereihte Octaëder (Schneider l. c.); SG. 6,77 (Schneider). Das durch Fällung erhaltene amorphe PbS ist braunschwarz; SG. nach dem Schmelzen 7,505 (Karsten). In starker Rothglut schmelzbar, verdampft und sublimirt bei Luftabschluss in noch höherer T. unter Bildung grösserer Kryst. (Rodwell). Die Bildungswärme aus Pb und S ist +20430 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337), +22350 cal. (Favre und Silbermann), +26600 cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175). Für die Bildung aus PbO und H_2S beträgt dieselbe +29200 cal., aus $Pb(NO_3)_2$ und H_2S +11430 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1). Gegenüber Eisenkies wird Bleiglanz, in Seewasser eingetaucht, elektromotorisch

erregt und bildet eine Säule, in der FeS_2 den positiven, PbS den negativen Theil darstellt (Skey, Ch. N. 23. 255); dem galvanischen Strome gegenüber verhält sich Bleiglanz entgegen den Beobachtungen Braun's (J. 1874. 138) normal (H. Meyer, P. A. [2] 19. 70).

H soll in lebhafter Glühhitze H_2S und Pb geben (Descotils, A. ch. 55. 441); nach H. Rose (P. A. 42. 540) erfolgt diese Bildung nicht. Feuchtes gefälltes PbS oxydirt sich an der Luft beim Trocknen nur wenig unter Aufnahme von O (bis 0,2%) und Bildung von $PbSO_4$; beim Erhitzen auf 125 bis 150° entwickelt sich SO_2 (Rodwell); bei gelindem Glühen unter Luftzutritt entweicht SO_2, es hinterbleibt Pb und $PbSO_4$ (Descotils, A. ch. 55. 441; vergl. auch Gewinnung von Pb). Von O_3 wird es vollständig in PbO_2 und H_2SO_4 übergeführt (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186). Mit Wasserdampf entwickelt es in höherer T. H_2S (Regnault, A. ch. 62. 381; Pattinson, Schw. 56. 201); im geschlossenen Rohre entwickelt es mit H_2O schon bei 150 bis 200° H_2S (Böhm, A. W. 85. 2. Abth. 554). Cl wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze langsam und unvollständig (H. Rose, P. A. 42. 540); in KOH oder NaOH vertheiltes PbS führt Cl in PbO_2 und K_2SO_4 über (Rivot, Beudant und Daguin, A. Min. [5] 4. 221). In konz. HCl entwickelt es H_2S und löst sich zu $PbCl_2$; bei Gegenwart von Zn geschieht dies besonders leicht (Skey, Polyt. Cbl. 27. 593); doch ist die Gegenwart von Zn nicht absolut nöthig (Mohr, Fr. 1873. 142); selbst Erze, die neben PbS auch viel Cu enthalten, werden durch Kochen mit HCl völlig aufgeschlossen (Rammelsberg, B. 1874. 544). Mit SO_2 soll es sich zu einer aus gleichen Molekülen, nur in Rothglut beständigen, in der Kälte dissociirenden Verbindung vereinigen (Hannay, Ch. N. 67. 291). Durch H_2SO_4 wird es in Gegenwart von Natriumamalgam zersetzt (Casamajor. Ch. N. 44. 44); $KHSO_4$ zersetzt es beim Zusammenreiben unter lebhafter Entwickelung von H_2S (Janettaz, C. r. 77. 838). In verd. HNO_3 löst es sich unter Abscheidung von S und Bildung von NO zu $Pb(NO_3)_2$: von konz. HNO_3 wird es in $PbSO_4$ übergeführt. Von CO wird es selbst in Weissglut nur wenig angegriffen (Rodwell). Gegen CO und CO_2 soll es sich wie gegen SO_2 verhalten (Hannay l. c.). Von Alkalikarbonat wird es in Schmelz-T. vollständig in $PbSO_4$ übergeführt, indem das zuerst entstehende Alkalisulfid durch den Luft-O oxydirt wird und mit dem gebildeten PbO sich umsetzt; dasselbe geschieht beim Schmelzen mit Na_2CO_3 und Salpeter (Berthier, A. ch. 33. 156). Von Lsgn. von Chloriden wird gepulvertes PbS angegriffen. Mit CuO geglüht, gibt es SO_2, Cu und eine Schlacke von Cu_2O und PbO (Karsten, Schw. 66. 400). Aus Cu- und Ag-Salzen verdrängt frischgefälltes PbS die Metalle und geht dafür in Lsg. (Anthon). Mit $ZnCl_2$ auf 200° erw., löst es sich auf; mit einem Ueberschuss gibt es $PbS.ZnCl_2$; mit $HgCl_2$ gibt es wahrscheinlich $3PbS.4HgCl_2$, ein weisses Pulver; ähnlich wirken auch andere Chloride (Levallois, C. r. 96. 1666). Durch Fe wird ihm S nahezu vollständig entzogen (Berthier; vergl. auch Gewinnung von Pb). Citronensäure entwickelt schon in der Kälte H_2S (Bolton, Ch. N. 38. 168).

Verbindungen des PbS. Mit CS_2. Aus $CaCS_3$ fällen Pb-Salze einen dunkelbraunen (Berzelius), aus $(NH_4)_2CS_3$ einen rothen (Zeise) Niederschlag, der beim Erhitzen CS_2 abgibt unter Hinterlassung von PbS:

unter H_2O schnell, unter Alk. langsam zersetzlich, sich schwarz färbend; $(NH_4)_2S$ entzieht den CS_2 in der Kälte, KOH in der Wärme.

Mit Na_2S. Durch starkes Glühen von 2 Thln. $PbSO_4$ und 1 Thl. Na_2SO_4 im Kohlentiegel bildet sich etwas Pb und 1,9 Thle. eines Sulfides, das 20 bis 25 % Na_2S enthält, glänzend bleigrau, spröde ist; durch H_2O wird Na_2S ausgezogen, der Rückstand ist PbS und etwas Pb (Berthier, A. ch. 22. 245).

Mit BaS. Darstellung wie bei der Na-Verbindung; das Sulfid ist schmutziggelb, ohne Metallglanz; zerfällt mit H_2O in BaS und PbS (Berthier; vergl. auch Fournet).

Mit $PbCl_2$. Beim Fällen von Pb-Salzen mit H_2S-Wasser und HCl entsteht ein erst gelbrother, dann rother Niederschlag, der ungefähr $3PbS.2PbCl_2$ ist; durch H_2S im Ueberschuss entsteht schwarzes PbS; heisses H_2O entzieht $PbCl_2$; KOH zersetzt das $PbCl_2$ (Hünenfeld, J. pr. 7. 27). Durch Einleiten von H_2S in eine mit HCl versetzte verd. Pb-Lsg. entsteht ein gelber, rothgelber, rother, zuletzt schwarzer Niederschlag; der rothe Niederschlag ist $PbS.PbCl_2$ (Parmentier, C. r. **114.** 299). Reinsch (Rep. 56. 183) hält den Körper für eine Verbindung von $PbCl_2$ mit Mehrfach-Schwefelblei.

Mit $PbBr_2$ entsteht ein Niederschlag wie mit $PbCl_2$ (Parmentier l. c.).

Bleithiosulfat.

PbS_2O_3.

Bildet sich beim Fällen von $Pb(NO_3)_2$ (Herschel), von Bleiacetat (Kessler) mit CaS_2O_3. Nach Lenz (A. 40. 94) entsteht durch Fällen von Bleiacetat mit $Na_2S_2O_3$ thatsächlich nur dieses Salz, das auch von Letts (Ch. N. 22. 238) erhalten wurde; dagegen bildet sich durch Eintragen von Bleiacetat in die konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ ein Doppelsalz (siehe dieses).

Weisses Pulver; schwärzt sich schon unter 100° (Herschel), ist bei 100° noch weiss, schwärzt sich wenig über 100° (Pape); bei Luftabschluss erh., gibt es SO_2, PbS und $PbSO_4$ (Herschel; Rammelsberg, P. A. 56. 308); bei Luftzutritt verbrennt es (Herschel). Löst sich in 3266 Thln. H_2O. Mit PCl_5 erh., liefert es $SOCl_2$, Thionylchlorür, $POCl_3$, wahrscheinlich $PSCl_3$, ausserdem SO_2; kein SO_2Cl_2 (Buchanan, B. **1870.** 485).

$PbS_2O_3.2K_2S_2O_3.2H_2O$ entsteht durch Lösen von $Pb_2S_2O_3$ in erw. Lsg. von $K_2S_2O_3$; die ziemlich konz. Flüss. gesteht zu einem Brei feiner seideglänzender Nadeln, die durch Pressen von der Mutterlauge befreit werden; in H_2O unter theilweiser Zersetzung lösl.; beim Erhitzen unter Luftausschluss gibt es SO_2 und S, K_2S, PbS, K_2SO_4 und $PbSO_4$ (Rammelsberg, P. A. 56. 310).

$PbS_2O_3.2Na_2S_2O_3$ entsteht, wie Lenz (A. 40. 94) schon gefunden hat, beim Eintragen von Bleiacetat in konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$, so lange der entstehende Niederschlag sich löst (Rammelsberg l. c.; Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1885; auch Fogh, C. r. **110.** 522, 571). Zerfällt mit H_2O in PbS und PbS_3O_6 (Fogh l. c.); es wird alles Pb als PbS gefällt (Slater, G. **1855.** 369; Vohl, A. 96. 237).

$2PbS_2O_3.5Na_2S_2O_3.60H_2O$ fällt durch Alk. aus einer Lsg. von PbS_2O_3 in $Na_2S_2O_3$ als leicht zersetzlicher Körper (Jochum l. c.); als gelatinöser, allmählich krystallin. werdender Niederschlag, der seiner Lösungswärme zufolge eine Verbindung, kein Gemisch ist (Fogh l. c. 571). Unter anderen Umständen soll nach Fogh (l. c.) die Zusammensetzung der Fällungen zwischen $PbS_2O_3.4Na_2S_2O_3.15H_2O$ und $18PbS_2O_3.10Na_2S_2O_3.35H_2O$ schwanken, nicht konstant sein.

$Pb_2S_2O_3.2(NH_4)_2S_2O_3.3H_2O$ entsteht durch Lösen von PbS_2O_3 in mässig konz. und gelinde erw. Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_3$ und freiwillige Verdunstung. Wasserhelle, rhombische Kryst., llösl. in kaltem H_2O; durch Erhitzen tritt Zersetzung und Ausscheidung von PbS ein (Rammelsberg l. c.).

$PbS_2O_3.2CaS_2O_3.4H_2O$ wird durch Lösen von $Pb_2S_2O_3$ in wässeriger Lsg. von CaS_2O_3 und Fällen mit Alk. erhalten; weisse, durch H_2O theilweise zersetzbare, körnige Kryst. (Rammelsberg l. c.).

$PbS_2O_3 + SrS_2O_3$. Die Lsg. entsteht wie bei Ca-Salz; durch Alk. werden keine Kryst. gefällt; es bildet sich ein Syrup (Rammelsberg l. c.).

$PbS_2O_3 + BaS_2O_3$ scheidet sich aus dem K-Doppelsalz auf Zusatz von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ krystallin. ab, jedoch nicht rein; in der Lsg. des Ba-Salzes löst sich PbS_2O_3 nicht auf (Rammelsberg l. c.).

Bleisulfit.

$PbSO_3$.

Entsteht aus Lsgn. von Pb-Salzen auf Zusatz von Sulfiten als weisser Niederschlag, der in der Hitze SO_2, PbS und $PbSO_4$ liefert. In H_2O unlösl.; wird durch HCl und H_2SO_4 in SO_2 und $PbCl_2, PbSO_4$ zersetzt; durch konz. HNO_3 zu $PbSO_4$ oxydirt (Gay-Lussac; Thomson). Ein basisches Sulfit entsteht nach Fell (Patentbl. **11.** 58; D.R.P. Nr. 50134) durch Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von basischem Bleiacetat von 15 bis 20° Bé. und Behandeln des gewaschenen Niederschlages mit Wasserdampf, wodurch nicht nur die freie SO_2, sondern auch ein Theil der gebundenen entweicht; besitzt grosse Deckkraft, ist sehr beständig. Formel nicht bekannt.

Bleisulfat.

$PbSO_4$; MG. 302,21; 100 Thle. enthalten 73,57 PbO, 26,43 SO_3.

Geschichtliches. Der durch H_2SO_4 in Pb-Lsgn. entstehende Niederschlag ist schon lange bekannt; 1696 benutzte Eberhard Göckel, Arzt in Ulm, diese Reaktion, um in verdächtigem Weine einen Pb-Zusatz zu erkennen (Kopp, Gesch. d. Ch. **4.** 134).

Vorkommen. Findet sich als Anglesit (Beudant), Bleivitriol, Vitriolbleierz in Kärnthen, England (Insel Anglesea), Sardinien, Russland, Pennsylvanien; oft in grossen Kryst. des rhombischen Systems (v. Lang).

Bildung. Bildet sich aus Pb und verd. H_2SO_4 unter Mitwirkung der Luft; beim Erhitzen von Pb mit konz. H_2SO_4; beim Fällen von Pb-Salzen mit verd. H_2SO_4 oder Sulfaten; bei der Einwirkung von SO_2 auf Mennige oder PbO_2. Kryst. $PbSO_4$ wird erhalten beim Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ und K_2SO_4 (Manross, A. 82. 348); bei langsamer Einwirkung von Lsg. von K_2SO_4 auf an einen Pt-Draht angeschmolzenes $PbCl_2$ (Manross); durch Diffusion einer Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in verd. H_2SO_4 (Guignet, C. r. 103. 873); durch Erhitzen von $PbSO_4$ mit HCl auf 150° im geschlossenen Rohre und Trennen des $PbCl_2$ vom $PbSO_4$ mit heissem H_2O (Bourgeois, C. r. 105. 1072).

Eigenschaften. Das künstlich bereitete $PbSO_4$ kryst., wie das natürliche, rhombisch; über die beobachteten Formen des letzteren, deren sehr viele sind, vergl. Gmelin (Handb. 1875. 3. 236), auch Hjortdahl (C. r. 88. 584). Die von Bourgeois (l. c.) erhaltenen künstlichen Kryst. waren 1,5 mm lang. SG. 6,1691 (Karsten), 6,298 bis 6,39 (Mohs) für natürliches. Das gefällte $PbSO_4$ ist eine weisse Masse oder ein Pulver, schmilzt in Glühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallin. Sehr wlösl. in H_2O; 1 Thl. in 22816 Thln. von 11° (Fresenius, A. 59. 125), in 31569 Thln. von 15° (Rodwell, Ch. N. 11. 50); von verd. H_2SO_4 bedarf es 36504 Thle. (Fresenius l. c.). Nach Kolb (D. 209. 268) lösen 100 Thle. H_2SO_4 von SG. 1,841 0,039 Thle., von SG. 1,793 0,011 Thle., von SG. 1,540 nur 0,003 Thle. $PbSO_4$. Die älteren Angaben von Hayes (Sill. 17. 195), dass käufliche H_2SO_4 mehr löst, als konzentrirtere, sowie von C. Schultz, dass 100 Thle. H_2SO_4 etwa 6 Thle. $PbSO_4$ lösen, sind damit korrigirt. Durch Verdünnen mit H_2O fällt das gelöste $PbSO_4$ (vergl. Saures Sulfat) bis auf eine geringe Spur vollständig aus. Die Löslichkeit in H_2SO_4 wird durch SO_2 nicht vermehrt; wohl aber durch HNO_3 (Kolb l. c.), weil dabei partielle Zersetzung eintritt. Ueber Löslichkeit in verschiedenen Salzen, mit denen Umsetzungen eintreten, siehe unten.

Die Bildungswärme beträgt für $PbO + SO_3 = PbSO_4$ 60800 cal., für $Pb(OH)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O$ 39800 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24), für (Pb,S,O^4) 216210 cal., für (PbS,O^4) 195780 cal., für (Pb,O^2,SO^2) 145130 cal., für (PbO,SO^3) 62670 cal., für (Pb,O,H^2SO^4,Aq) 73800 cal., für (PbO,H^2SO^4,Aq) 23380 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337).

Nach Berthier selbst in den höchsten T. unveränderlich; beim Glühen im offenen Tiegel verliert es an Gewicht (Erdmann, J. pr. 62. 381), bei halbstündigem Glühen sogar alle SO_3 (Boussingault, A. ch. [4] 12. 426); soll schon bei 250 bis 300° zerfallen (Hensgen, Rep. 2. 124). — Durch Glühen in H bilden sich H_2O, SO_2, H_2S und ein Gemenge von PbS und Pb; in höherer T. wird auch PbS zerlegt, die Reaktion verläuft nach: $2PbSO_4 + 7H_2 = 2Pb + SO_2 + H_2S + 6H_2O$ (Arfvedson, P. A. 1. 73). — Trockenes HCl-Gas wirkt weder bei gewöhnlicher T. noch bei 100° ein, erst bei 250 bis 300°, bei welcher T. schon Zerfall in PbO und SO_3 beginnen soll (Hensgen, R. 2. 124); wässerige HCl bildet etwas $PbCl_2$ und freie H_2SO_4 (Descotils, N. Gehl. 2. 175); die Lsg. wird beim Abdampfen unter Rückbildung von $PbSO_4$ zersetzt (Hayes; Rodwell, Soc. 15. 59). NH_3 reagirt in Glühhitze nach: $7PbSO_4 + 20NH_3 = 3PbS + 2Pb_2S$ (?)

$+ 22H_2O + 2(NH_4)_2SO_4 + 16N$ (Rodwell, Ch. N. **15.** 137). — In HNO_3 löst sich $PbSO_4$ um so leichter, je höher SG. und T.; bei 12,5° in 172 Thln. von SG. 1,144 (Wackenroder, A. **41.** 319); beim Abdampfen kryst. $PbSO_4$ und $Pb(NO_3)_2$ (Kobell, Kastn. 5. 93). — Mit HNO_3 von 60% N_2O_5 digerirt, geht $PbSO_4$ fast ganz in $Pb(NO_3)_2$ über (Rodwell, J. **1862.** 174). — Beim Erhitzen mit Kohle entsteht je nach der Menge derselben PbO, ein Gemenge von PbO und Pb oder von PbS und Pb (Berthier, A. ch. **20.** 275). Mit Kohle im Ueberschuss bei dunkler Rothglut entstehen PbS und CO_2 (?), keine SO_2; durch 1 At. Kohle wird aus 1 Mol. $PbSO_4$ nur die Hälfte $PbSO_4$ zu PbS reduzirt, das sich mit dem restlichen $PbSO_4$ in höherer T. unter Bildung von Pb und SO_2 umsetzt; mit 2 At. Kohle geben 4 Mol. $PbSO_4$ 1 Mol. PbS, das in höherer T. sich mit den restlichen $3PbSO_4$ in 4PbO und $4SO_2$ umsetzt (Gay-Lussac, A. ch. **63.** 454). — Durch CO erfolgt erst in hoher T. Zersetzung; dieselbe ist abhängig von der T. und der Dicke der Schicht von $PbSO_4$; sie kann ausgedrückt werden durch: $19PbSO_4 + 48CO = 8Pb + 4PbO + 7PbS + 12SO_2 + 48CO_2$ (Rodwell, Soc. [2] **1.** 42). — Durch Glühen mit SiO_2 oder Silikaten wird es ganz zersetzt unter Bildung von Bleisilikat, SO_2 und O; ebenso mit Fe_2O_3 schon in mässig hoher T., wobei anfangs SO_3, später SO_2 und O entweichen (Scheurer-Kestner, C. r. **99.** 876). — Durch KOH und NaOH wird es ganz zersetzt, besonders beim Erwärmen, und völlig gelöst. — Mit NaCl entsteht beim Schmelzen $PbCl_2$; nach Matthey (A. P. [3] **13.** 233) wird etwa die Hälfte $PbSO_4$ in $PbCl_2$ und Na_2SO_4 umgesetzt; bei mehrmaliger Wiederholung bleibt noch etwas $PbSO_4$ unangegriffen; ist gleichzeitig PbO zugegen, so entsteht ein durch H_2O zersetzbares Salz, das $PbCl_2$ und $PbCO_3$ enthält. Durch NaCl-Lsg. nur sehr wenig verändert (Bley, N. Fr. **26.** 2, 292). — $Na_2S_2O_3$ löst es unter Bildung von $PbS_2O_3, Na_2S_2O_3$ (Löwe, J. **1858.** 186). — Mit $NaNO_3$ geschmolzen, werden 6,82% lösl. gemacht (Guthrie, Soc. **47.** 94). — Durch Alkalikarbonate wird $PbSO_4$ schon bei gewöhnlicher T. in $PbCO_3$ verwandelt (Rose, P. A. **95.** 426). — Durch NH_4Cl wird es in der Kälte nur wenig, bei wiederholtem Kochen mit neuen Mengen vollständig zersetzt (Vogel, J. pr. **2.** 196). Durch $NH_4.NO_3$-Lsg. von SG. 1,29 wird es gelöst unter theilweiser Bildung von $Pb(NO_3)_2$. — Durch $Ca(OH)_2$ wird $PbSO_4$ beim Erhitzen grösstentheils zersetzt (Rolle, D. **127.** 446; Tipp, Pharm. Vierteljahrsschr. 3. 26). — Mit $BaCl_2$ geschmolzen, gibt es $PbCl_2$ (Berthier). — Mit $Ba(NO_3)_2$-Lsg., die HNO_3 enthält, geht es vollständig in $Pb(NO_3)_2$ über (Thénard). — Zwischen zwei Zn-Platten wird $PbSO_4$, in NaCl-Lsg. eingetaucht, zu Bleischwamm reduzirt (Bolley, J. Ph. **18.** 380).

Besonders stark zersetzend und in Folge dessen lösend wirken Salze organischer Säuren. 47 Thle. einer Lsg. von Ammoniumacetat vom SG. 1,036 lösen 1 Thl. $PbSO_4$; durch H_2SO_4, auch K_2SO_4 kann daraus Pb gefällt werden (Bischof, Schw. **51.** 228). Natriumacetat-Lsg., die einen Tropfen Essigsäure enthält, löst bei einem Gehalte von 2,05 Natriumacetat auf 100 ccm 0,054 $PbSO_4$, von 8,20 0,900 $PbSO_4$, von 41,00 11,200 $PbSO_4$; T. ist ohne Einfluss; durch Zusatz von 7 Vol. Alk. von 92% fällt aus den Lsgn. wasserfreies Na_2SO_4 und $PbSO_4$ (Dibbits, D. **210.** 475). Baryumacetat gibt beim Erhitzen Bleiacetat (Krafft, Rep. chim. appl. **1.** 324); auch in den Acetaten von Mn, Zn, Ni, Cu, nicht von Hg und Ag, ist $PbSO_4$ lösl. (Dibbits l. c.). Citronensaures und weinsaures Ammonium

lösen gleichfalls (Smith, Sill. 48. 95). Nach Ditte (A. ch. [5] 14. 190) soll vollständige Abscheidung von $PbSO_4$ in Folge Umkehr der Reaktionen bei Gegenwart von H_2O und HCl, HBr, HJ, HFl, NaCl, KCl, NH_4Cl, KBr, $ZnBr_2$, KJ, MgJ_2, KFl, KCN, K_2CO_3, $KClO_3$, NH_3, HNO_3, H_3BoO_3 nur ganz ausnahmsweise möglich sein; alle genannten Verbindungen wirken auf $PbSO_4$ zersetzend.

Bleihydrosulfat, Saures Bleisulfat $PbH_2(SO_4)_2.H_2O$ oder $SO_2{-OH \atop -O}\!\!>Pb.H_2O$, $SO_2{-O \atop -OH}$. Wird $PbSO_4$ in kochender H_2SO_4 gelöst, so scheiden sich beim Erkalten zuerst Kryst. von $PbSO_4$ aus; durch Anziehen von H_2O aus der Luft kryst. saures Sulfat, dem entsprechenden Ba-Salze sehr ähnlich (Schultz, P. A. 133. 137).

Basisches Bleisulfat $2PbO.SO_3$ oder $SO_2{-O-Pb \atop -O-Pb}\!\!>O$ entsteht durch Einwirkung von wässerigem NH_3 auf $PbSO_4$ (Kühn, A. P. [2] 50. 281); durch Schmelzen von $PbSO_4$ mit PbO (Berthier, A. ch. 43. 287); durch Fällen von heisser Lsg. von Na_2SO_4 mit basischem Bleiformiat (Barford, Overs. over Danske Vidensk. Selsk. Forh. 1869. Nr. 3, 13). Durch Schmelzen erhalten wasserhelle Säulen; durch Fällen heisser Na_2SO_4-Lsg. weisser, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen, wasserhellen Nadeln, auch schmalen, gezahnten Blättchen bestehend; aus kalten Lsgn. amorph, allmählich kryst. werdend; nicht unlösl. in H_2O; wird von Säuren, auch verd., zersetzt unter Abscheidung von $PbSO_4$; schmilzt beim Erhitzen, wird gelb, beim Erkalten wieder weiss (Barford l. c.).

Verbindungen des $PbSO_4$ mit Salzen. Mit $PbCl_2$. Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. $PbSO_4$ mit 1 Mol. $PbCl_2$ bildet sich eine weisse, krystallin. Masse; mit 2 oder 4 Mol. $PbCl_2$ wenig krystallin. (Berthier, A. ch. 43. 298). Durch sehr lange Einwirkung von PbS auf Lsg. von $CuSO_4$ und NaCl erhielt Becquerel (C. r. 34. 29) gelbe Nadeln von Chlorosulfat.

Mit $CaFl_2$. 1 Mol. $CaFl_2$ schmilzt mit 1, 2 und 4 Mol. $PbSO_4$ zusammen; die Massen sind krystallin. (Berthier l. c.).

Mit K_2SO_4. Fällt aus Bleiacetat durch K_2SO_4; vielleicht eine Verbindung gleicher Mol.; durch Kochen mit H_2O wird allmählich K_2SO_4 entzogen (Trommsdorff, Taschenb. 1825. 1).

Mit Na_2SO_4. Durch Zusammenschmelzen gleicher Mol. bildet sich eine undurchsichtige, nicht krystallin. Masse (Berthier, A. ch. 38. 256).

$PbSO_4.(NH_4)_2SO_4$ entsteht durch Lösen von $PbSO_4$ in heisser Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$; löst sich $PbSO_4$ nicht ganz, so fehlt es an $(NH_4)_2SO_4$; tritt beim Erkalten keine Krystallisation ein, so ist zur heissen Flüss. H_2SO_4 bis zur beginnenden Trübung zuzufügen; entsteht besonders leicht bei Gegenwart von Ammoniumacetat. Kleine, wasserhelle Kryst.; durch Glühen in $PbSO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, O zerfallend; H_2O zersetzt es unter Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ (Wöhler und Litton, A. 43. 126).

$2PbSO_4.CaSO_4.2H_2O$. In Boles, Kalifornien, als Begleiter des Boleit in Formen des Bleivitriols gefunden: da H_2O Gyps entzieht, ist

das Mineral wohl nur ein isomorphes Gemenge, keine wahre Verbindung (Genth, Sill. [3] **45**. 32).

Bleipyrosulfat PbS_2O_7. $PbSO_4$ und SO_3 geben beim Erwärmen unter Verdampfen von überschüssigem SO_3 eine lockere bis schwach gesinterte Masse, die lebhaft Feuchtigkeit anzieht, mit H_2O zusammengebracht zischt, sich stark erh. Reindarstellung, wie die der analogen Salze mit K, Ag, Fl, nicht gelungen (Schulze, B. **1884**. 2705).

Bleipersulfat $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$ oder $3H_2O$. Ueber Darstellung der Ueberschwefelsäure HSO_4 siehe diese Bd. 1 (Hugh Marshall, Soc. 59. 771).

Bleidithionat $PbS_2O_6.4H_2O$ entsteht durch Lösen von $PbCO_3$ in wässeriger Lsg. von $H_2S_2O_6$ in mässiger Wärme (Heeren, P. A. **7**. 171). Grosse, farblose, luftbeständige Kryst., hexagonal, mit dem Sr- und Ca-Salz isomorph (Heeren l. c.); die optischen Konstanten bestimmt von Topsoë und Christiansen (P. A. Erg. 6. 499); über Lösungsfiguren derselben siehe Exner (A. W. **69**. 2. Abth. 6); über optisch anormales Verhalten Klocke (J. Min. 1880. **1**. 53); über Aenderung des Brechungsexponenten in Gemischen mit Sr-Salz siehe Fock (Z. Kryst. **4**. 583). Geschmack süss, etwas herbe; llösl. in H_2O (Heeren l. c.). Die Lösungswärme ist —8540 cal. (Thomsen, J. pr. [2] **17**. 165).

$PbS_2O_6.PbO.2H_2O$ entsteht aus dem neutralen Salz durch Zusatz von NH_3 als zartes weisses Pulver oder in zarten weissen Nadeln von alkalischer Reaktion; wlösl. in H_2O; durch CO_2 der Luft unter Bildung von $PbCO_3$ zersetzt (Heeren l. c.).

$(Pb,Sr)S_2O_6.4H_2O$, hexagonale, hemiëdrische Kryst. (Sénarmont bei Rammelsberg, Krystallogr. Chem. **1857**. 22).

Bleitrithionat PbS_3O_6 entsteht durch Fällen der wässerigen Lsg. der Säure mit Pb-Salzen als weisser, in der Wärme schwarz werdender Niederschlag (Langlois), durch Kochen von PbS_2O_3 mit H_2O neben PbS (Fogh, C. r. **110**. 524). Wlösl. in H_2O; die verd. Lsg. kann gekocht werden; beim Eindampfen tritt Zersetzung in PbS und $PbSO_4$ ein; in $Na_2S_2O_3$ vollständig lösl. Die Lösungswärme bei $+10°$ ist — 5000 cal.; die Bildungswärme berechnet unter Annahme, dass die Neutralisationswärme der $H_2S_3O_6$ gleich der der HNO_3 ist (?) $= +285200$ cal. (Fogh l. c.).

Bleitetrathionat $PbS_4O_6.2H_2O$ entsteht durch Zersetzung von PbS_2O_3 in Lsg. mit J neben PbJ_2 (Fordos und Gélis); auch aus gefälltem, gut gewaschenem PbS_2O_3 durch Zusammenrühren mit J (Kessler, P. A. **74**. 249); durch Fällung einer Lsg. von Bleiacetat mit konz. Lsg. von $H_2S_4O_6$ und Alk. (Kessler l. c.); durch Zersetzung von $H_2S_5O_6$ in heisser Lsg. mit PbO_2 nach: $4H_2S_5O_6 + 5PbO_2 = 5PbS_4O_6 + 4H_2O$ (Chancel und Diacon, C. r. **56**. 710); durch Oxydation von PbS_2O_3 mit PbO_2 und H_2SO_4 nach: $2PbS_2O_3 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = PbS_4O_6 + 2PbSO_4 + 2H_2O$ (Chancel und Diacon). Glänzende Blättchen; Lsg. zerfällt auch im Vakuum in $PbSO_4$, PbS_2O_3 und S (Kessler).

Eine Verbindung des Pb mit $H_2S_5O_6$ ist nicht bekannt; die Lsg. der Säure mit PbO versetzt gibt PbS_2O_3 (Wackenroder).

Blei und Stickstoff.

Eine Verbindung von Pb und N ist nicht bekannt.
In NH_3, auch $(NH_4)_2CO_3$ löst sich PbO zur dunkelgelben, nicht st. Flüss. (Karsten); die Lsg. ist trübe (Wittstein, Rep. 63. 329). ein Bleiamid anzunehmen, ist nicht sicher bekannt (vergl. Calvert, r. 22. 480).
Ein von Bley (J. pr. 39. 23) durch Glühen von $Pb(NO_3)_2$ ertenes PbO soll mit HNO_3 oder Essigsäure mehrere Prozent N entkeln; sonst nur PbO und Mennige enthalten. Stammer (A. 70. 296) d letzteres bestätigt, dagegen keinen N. Bley (J. pr. 50. 380) lt trotzdem die Existenz des Stickstoffbleioxyds aufrecht.

Bleiimidosulfonat $N.(Pb.OH)[SO_3Pb(OH)]_2$, weisser, bald kryllinisch werdender Niederschlag, aus dem mit H_2S die sehr unbendige $NH(SO_3H)_2$ (vergl. diese) abscheidbar (Berglund, B. 1876. 252).

Bleinitrite.

$Pb(NO_2)_2.H_2O$, Neutrales Nitrit, entsteht durch Fällen der g. von basischen Nitriten mit CO_2 unter Ausscheidung von $PbCO_3$ hevreul, A. ch. 83. 72); durch Zersetzung von $AgNO_2$ mit $PbCl_2$ ang, J. 1862. 100). Durch Verdunstung der Lsg. an der Luft be Blättchen (Chevreul l. c.) oder im Vakuum gelbe, lange Säulen ligot, A. ch. 77. 87); sehr llösl. in H_2O; sehr zersetzlich (Pélit); das aus $AgNO_2$ erhaltene bildet gelbe, luftbeständige Krusten ng l. c.). Die Lsg. entwickelt beim Abdampfen N_2O_3; das trockene z zerfällt beim Erhitzen (Lang); durch Kochen geht $Pb(NO_2)_2$ in $NO_3)_2$ über (Meissner, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. [2] 3. Suppl.-Heft 26).

$4Pb(NO_2)_2.6KNO_2.3H_2O$ kryst. aus der mit KNO_2 vermischten . von $Pb(NO_2)_2$ oder Bleiacetat in Nadeln oder schönen orangeen, sechsseitigen, monoklinen Prismen (Fischer, P. A. 74. 115); beständig, llösl. in H_2O, lösl. auch in absolutem Alk. (Hampe, 125. 334).

$Pb(NO_2)_2.2KNO_2.H_2O$ entsteht durch Zusatz von überschüssiger . von KNO_2 zu Bleiacetat und Verdunsten; orangegelbe, rhomhe Prismen; llösl. in H_2O, unlösl. in Alk.; Lsg. in H_2O reagirt tral, gibt mit NH_3, K_2CO_3 weisse Niederschläge (Lang, J. 1862. 102).

$4PbO.3N_2O_3.2H_2O$, Basisches Nitrit, entsteht beim Abdampfen mit CO_2 behandelten Lsg. von $2PbO.N_2O_3.3H_2O$ unter Fällung von CO_3 neben $Pb(NO_3)_2$; seideglänzende, weisse Blättchen; Mutterlauge hält $Pb(NO_3)_2$ (Meissner l. c.).

$2PbO.N_2O_3.3H_2O$ bildet sich beim Digeriren von 100 Thln. $(NO_3)_2$ mit 78 Thln. Pb in wässeriger Lsg. bei 70 bis 75° (Meisser l. c.). Nach Bromeis (A. 72. 38) auch durch Kochen von Bleitrosonitrat mit Pb. Goldgelbe Nadeln; rhombische Prismen (Bromeis).

Enthält nach Bromeis nur 1 Mol. H_2O. Die Formel schreibt Meiss-

—OPbO—
ner (l. c.) N—OPbO—N.
— O —

$3PbO.N_2O_3.H_2O$ ist nach Meissner (l. c.) die richtige Formel für das von Berzelius (Gilb. **40.** 194; **46.** 156), Chevreul (A. ch. **83.** 72), Bromeis (A. **72.** 38), Péligot (A. ch. **77.** 87) beschriebene Salz mit der unrichtigen Formel $4PbO.N_2O_3.H_2O$; auch das von Bromeis (l. c.) untersuchte wasserfreie Salz $3PbO.N_2O_3$ gehört hierher. Entsteht beim Kochen von 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ mit 1,5 und mehr Thln. Pb und 50 Thln. H_2O durch 12 Stunden (Berzelius); dabei tritt zuerst Gelbfärbung, dann Entfärbung ein, und beim Erkalten kryst. das Salz, das erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus ausgekochtem, von CO_2 ganz freiem H_2O rein erhalten wird (Meissner l. c.). Bezüglich Bildung anderer Salze bei dieser Darstellung vergl. Bleinitrosonitrate. Konzentrisch gruppirte, feine, ziegelrothe Krystallnadeln (Bromeis, Meissner); fleischrothe, rosenrothe (Péligot), grünbraune (Bromeis) Farbe weisen auf Verunreinigungen mit anderen Salzen hin; ein weisses Pulver (Péligot) ist dieses Salz nie.

Trocken luftbeständig, reagirt alkalisch, verliert H_2O erst über 100° (Péligot), noch nicht bei 150° (Bromeis); die Zersetzung unter Entweichen von N_2O_3 beginnt schon bei 100°, ist vollständig beim Glühen (Chevreul). Lösl. in 143 Thln. H_2O von 23°, 33 Thln. von 100° (Chevreul); in 1250 Thln. kaltem H_2O, 34,5 Thln. von 100° (Péligot). Durch Fällen eines Theiles des Pb mit H_2SO_4, CO_2 wird die Lsg. gelb; durch Schütteln der Lsg. in Essigsäure mit PbO_2 wird $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gebildet (Péligot). Die Konstitution

—O—Pb—O
drückt Meissner durch N—O—Pb—O N aus.
—O—Pb—O

Bleinitrat.

$Pb(NO_3)_2$; MG. 330,17; 100 Thle. enthalten 67,34 PbO, 32,66 N_2O_5.

Geschichtliches. War bereits Libavius (Alchymia 1595) als Calx plumbi dulcis bekannt (Kopp, Gesch. d. Chem. **4.** 136).

Darstellung. Entsteht beim langsamen Auflösen von Pb in erw. verd. HNO_3 unter Entwickelung von NO; durch Einblasen eines Luftstromes während der Lsg. wird ein Theil der N—O-Verbindung oxydirt und dadurch HNO_3 erspart (Shapleigh, P. B. **11.** 706; D.R.P. Nr. 52620). Auch durch Lösen von PbO, $PbCO_3$ u. s. w. in HNO_3. Stas (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] **10.** 299) empfiehlt zur Erzielung eines reinen Produktes Pb in konz. HNO_3 unter Erhitzen zu lösen; das als Krystallmehl sich fast vollständig ausscheidende $Pb(NO_3)_2$ wird bei 125 bis 130° von jeder Spur Säure befreit und durch zwölfstündiges Trocknen bei 140 bis 155° im Luftstrome auf konstantes Gewicht gebracht.

Eigenschaften. Kryst. regulär; durch mehrfaches Erhitzen und Abkühlen einer freie HNO_3 enthaltenden Lsg. erhielt Morel Bl. Soc. franç. Minéral. 13. 337) messbare, monokline Kryst.; sonach wäre es dimorph. Die gewöhnlich auftretenden, nach Wulff (Z. Kryst. 4. 122) tetartoëdrisch ausgebildeten Kryst. sind, durch Verdunsten kalter Lsgn. erhalten, durchsichtig, bei Kryst. aus heissen Lsgn. undurchsichtig (Knop, Ch. C. 1853. 17), nach v. Hauer (A. W. 39. 2. Abth. 439) bilden sich aus neutralen Lsgn. milchweisse, aus freie HNO_3 enthaltenden Lsgn. grosse, wasserhelle Kryst. Ueber Krystallformen vergl. bei Haidinger (Edinb. J. of sc. 1. 102), Wackernagel (Kastn. 5. 295), Wulff (l. c.). SG. 4,3998 (Karsten), 4,581 (Filhol), 4,472 bei 3,9° (Joule und Playfair), 4,509 (Schröder), 4,235 (Buignet). Luftbeständig. Die Bildungswärme für $Pb + N_2 + O_6 = +105600$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] 20. 255), für $(Pb, N^2, O^6) = +105460$ cal., für $(Pb, O^2, 2NO^2) = 109470$ cal., für $(Pb, O, 2HNO^3, Aq) = +68070$ cal., für $(PbO, 2HNO^3, Aq) = +17770$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337). Ueber optische Konstanten siehe Topsoë und Christiansen (P. A. Erg. 6. 499); über elektrisches Leitvermögen Bouty (C. r. 98. 140); über elektrisches Leitvermögen der Lsg. bei steigender Verdünnung G. Jäger (M. 8. 741); über elektromot. Verdünnungskonstante J. Moser (A. W. 92. 2. Abth. 1373); über galvanische Polarisation Jahn (P. A. [2] 28. 498).

In H_2O lösl. unter starker Erniedrigung der T. (H. Rose); 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ löst sich in 7,5 Thln. kaltem H_2O (Mitscherlich), in 1,989 Thln. von 17,5°, die Lsg. hat SG. 1,3978 (Karsten), in 1,707 Thln. von 22,3° und 1,585 Thln. von 24,7° (Kopp). Nach Kremers (P. A. 92. 497) löst sich 1 Thl. in 2,58 Thln. von 0°, 2,07 Thln. von 10°, 1,65 Thln. von 25°, 1,25 Thln. von 45°, 0,99 Thln. von 65°, 0,83 Thln. von 85°, 0,72 Thln. von 100°. 1 Liter bei 15° ges. Lsg. enthält 461,49 g $Pb(NO_3)_2$ und hat SG. 1,39 (Michel und Krafft, A. ch. [3] 41. 471). 100 Thle. Lsg. bei 19 bis 20° ges. enthalten 35,80 Thle. (v. Hauer, A. W. 53. 2. Abth. 221); 100 Thle. bei 21,2° enthalten 53,3 $Pb(NO_3)_2$ (Rüdorff, P. A. 148. 456, 555). Die Kontraktion beim Mischen von 48,3 Thln. $Pb(NO_3)_2$ in 100 Thln. H_2O mit gleichem Vol. H_2O = 0,228% (Broom, P. A. [2] Beibl. 10. 604).

Die Lösungswärme ist —7600 cal. (Thomson, Thermochem. Unters. 3. 337), = —8220 cal. (Berthelot, C. r. 77. 24). Die Gefrierpunktserniedrigung für Lsg. von 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ in 100 Thln. $H_2O = 0,104°$; die Dampfspannungsverminderung $= 0,110 \times 7,6$ (Raoult, C. r. 87. 167). Die ges. Lsg. hat Sied. 103,5° (Kremers, P. A. 95. 110; 96. 39). Aus der wässerigen Lsg. durch HNO_3 fällbar (Braconnot, A. ch. 52. 288). In 100 Thln. Alk. von SG. 0,9282 lösen sich bei 4° 4,96 Thle., bei 8° 5,82 Thle., bei 22° 8,77 Thle., bei 40° 12,8 Thle., bei 50° 14,9 Thle. (Gérardin, A. ch. [4] 5. 129).

Auf glühender Kohle, beim Reiben mit S verpufft es; durch starkes Erhitzen gibt es $PbO + 2NO_2 + O$. Durch Zn wird aus den Lsgn. Pb gefällt, jedoch, wie schon Bergman, Lavoisier gefunden haben, nur auf 3 At. Zn 1 At. Pb (Senderens, C. r. 104. 504). Bildet mit anderen Nitraten sogen. Salzlegirungen; eine solche von 46,86 $Pb(NO_3)_2$ und 53,14 KNO_3, wenn wasserfrei, zeigt S. 207°; bei 0,18% H_2O-

Gehalt S. 203 bis 204°; bei 1,97% H_2O-Gehalt S. 197° (Guthrie, Phil. Mag. [5] **18.** 22, 105); eine Legirung von 42,84 $Pb(NO_3)_2$ und 57,16 $NaNO_3$ hat S. 268°; die Legirung von 43,34 $Pb(NO_3)_2$, 38,02 KNO_3, 18,64 $NaNO_3$ hat S. 186°; das SG. dieser Legirungen ist zumeist niedriger als berechnet; die Legirung $Pb(NO_3)_2 + KNO_3$ hat SG. 2,1328, berechnet 2,149. Diese Legirungen werden eutektische Verbindungen genannt (Guthrie, Phil. Mag. [5] **17.** 462); für Gemenge gleicher Gewichte von $Pb(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ hatte Maumené (C. r. 97. 45, 1215) S. resp. Erstarrungspunkt 282°, von $Pb(NO_3)_2$, KNO_3 und $NaNO_3$ 259° gefunden. Ueber Leitfähigkeit der mit KNO_3 gemischten Lsgn. von $Pb(NO_3)_2$ siehe Bouty (C. r. **103.** 39).

Basische Bleinitrate. $2PbO.N_2O_5.H_2O$ oder $Pb(NO_3)(OH)$ entsteht beim Kochen gleicher Mengen von $Pb(NO_3)_2$ und PbO (Chevreul, A. ch. **83.** 70); durch Erhitzen einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit Bleiweiss unter Entweichen von CO_2 (Pelouze, A. ch. [3] **4.** 107); durch partielle Fällung von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit NH_3 (Berzelius, Gilb. **46.** 142), mit KOH (Ditte, C. r. **94.** 1180); beim Kochen von $Pb(NO_3)_2$ mit ZnO (Persoz, A. ch. **58.** 191); durch Fällen von KNO_3 oder $Pb(NO_3)_2$ mit basischem Bleiacetat (Löwe, J. pr. **98.** 387; Guignet, C. r. **56.** 358); durch Lösen von PbO in $NH_4.NO_3$ (Ville, C. r. **100.** 639); durch Eintragen von PbO in Lsg. von $Cd(NO_3)_2$ oder von CdO in Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ (Klinger, B. 1883. 997).

Beim Erkalten der heissen Lsg. entstehen weisse Körner und perlmutterglänzende Blättchen (Berzelius), ziemlich grosse, stark glänzende Säulen, auch feine Schuppen (Löwe); beim mehrmonatlichen Stehen des mit NH_3 entstehenden Niederschlages mit viel H_2O bilden sich schöne, glänzende Kryst. von SG. 5,930 bei 0° (Ditte); ist wahrscheinlich dimorph (Wakemann und Wells, Am. **9.** 299); verliert H_2O erst zwischen 160 und 190°; bei 200° entwickelt es NO_2 und wird gelb (Pelouze); CO_2 entzieht 1 At. PbO (Chevreul). In H_2O wlösl.; 1 Thl. in 5,15 Thln. bei 19,2° (Pohl, A. W. **6.** 2. Abth. 597); durch KOH in geringem Ueberschuss wird es in $6PbO.N_2O_5$ verwandelt (Ditte). Die Bildungswärme ist für (PbO, HNO^3) 24250 cal., für (Pb, H, O^2, NO^2) 118160 cal., für (PbO, HNO^3, Aq) 16770 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 337).

$3PbO.N_2O_5$, sogen. Drittelnitrat, entsteht durch Fällen der Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit NH_3 in geringem Ueberschuss (Berzelius, Gilb. **46.** 142); durch Fällen von basischem Bleiacetat mit Lsg. von KNO_3 (A. Vogel, A. **94.** 97). Weisses Pulver; wird beim schwachen Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiss; gibt beim stärkeren Erhitzen unter Verlust von NO_2 und O gelbes PbO (Berzelius). In H_2O etwas mehr lösl. als das vorige Salz; kryst. in kleinen, harten Säulen von schwach bläulichem Stiche; lösl. in basischem Bleiacetat; CO_2 fällt aus der Lsg. $PbCO_3$ (Löwe, J. pr. **98.** 387).

$3PbO.N_2O_5.0,5H_2O$. Das nach Löwe (l. c.) bereitete Salz enthält $0,5H_2O$, welches bei 115° vollständig entweicht; nach Löwe soll es H_2O enthalten, das erst bei 150 bis 160° entweicht (Smolka, M. **6.** 195).

$10PbO.3N_2O_5.4H_2O$ ist der beste Ausdruck für das nach Berzelius dargestellte Salz, und passt diese Formel besser, als die von

öwe (l. c.), Vogel (l. c.), Meissner (J. 1876. 194), Morawski I. 1880. 608) angenommene $3PbO.N_2O_5.H_2O$ (Wakemann und Vells, Am. 9. 299). Nach Smolka wäre das von Morawski aus lumbonitratoglycerid erhaltene Salz $Pb_5N_3H_5O_{15}$ oder $10PbO.3N_2O_5.H_2O$.

$3PbO.N_2O_5.4H_2O$ entsteht durch Erhitzen der Mutterlauge von $PbO.N_2O_5.2H_2O$ im geschlossenen Rohre auf 225° als perlmutterlänzende, zu Warzen vereinigte Blättchen, die an der Luft sich rasch rüben (Ville, C. r. 100. 639).

$6PbO.N_2O_5.H_2O$, sogen. sechsbasisches Salz, entsteht nach erzelius (l. c.) durch Fällen einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit NH_3 nd zwölfstündige Digestion des Niederschlages mit NH_3; durch Fällen er Lsg. der vorstehenden basischen Nitrate mit NH_3 (Löwe l. c.); eim Einfliessenlassen einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ in die doppelte der zur ersetzung erforderlichen Menge kalten NH_3 (Geuther, A. 219. 56). Veisses Pulver von schwach schrumpfendem Geschmack; gibt in mässiger litze H_2O ab, wird gelb, beim Abkühlen wieder weiss (Berzelius, öwe); verliert schon bei 170° H_2O und geht dabei in $Pb_6N_2O_{11} = PbO.N_2O_5$ über (Geuther). Gibt mit NaOH gelbes PbO, indess $b_6N_2O_{11}$ rothes PbO (siehe dieses) liefert (Geuther); durch Glühen ird gelbes PbO erhalten; gibt mit Aethyljodid im geschlossenen ohre bei 170° $(C_2H_5)_2O$, PbJ_2 und $Pb(NO_3)_2$ (Meissner, Jenaische . f. Med. u. Naturw. [2] 3. 2. Suppl.-Heft 26). Seine Zusammenetzung kann, von $N(OH)_5$ ausgehend, ausgedrückt werden durch

—O>Pb
—O
—O>Pb (Meissner l. c.).
—O
—O—Pb.OH

Bleinitrosonitrate. Durch Kochen einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit Pb hielten Proust (1821), Berzelius (Gilb. 40. 194, 200; 46. 156), hevreul (A. ch. 83. 72), Péligot (A. ch. 77. 87), Bromeis (A. 72. 38) ne Anzahl kryst. Verbindungen, die PbO, N_2O_3, N_2O_5 und H_2O in sehr echselnden Mengen enthalten. Durch Lorenz (A. W. 84. 2. Abth. 133) wurden diese Körper neuerlich untersucht und als Verbindungen on $Pb(NO_2)OH$ und $Pb(NO_3)OH$ mit oder ohne überschüssiges PbO id H_2O aufgefasst. Da weder für die Reinheit der einzelnen behriebenen Verbindungen, noch für deren Konstitution zwingende Beeise vorliegen, so werden hier dieselben bloss mit ihren empirischen ormeln aufgeführt; wo es möglich war, durch Umrechnung der beeffenden Formeln einen Vergleich zu ermöglichen, ist dies geschehen.

$4PbO.3N_2O_3.N_2O_5.4H_2O$, eine Verbindung oder ein Gemenge von eutralem Nitrit und neutralem Nitrat, entsteht aus der Lsg. von $PbO.N_2O_3.N_2O_5.2H_2O$ durch Fällen der Hälfte des PbO mit H_2SO_4 ler durch CO_2, so lange $PbCO_3$ sich ausscheidet (Berzelius); beim bdampfen im Vakuum kommen citronengelbe Octaëder (Berzelius); ach Chevreul zuerst weisse Nadeln oder Schuppen, dann erst gelbe ctaëder. Nach Berzelius (l. c.) und Nicklès (C. r. 27. 244) llen sie $PbO.N_2O_3.H_2O$ sein, können nach Nicklès mit $Pb(NO_3)_2$ usammenkryst., sind nach Gebhardt und Gomès (C. r. 34. 187)

Gemenge von Nitrit und Nitrat. Bei Einwirkung von Pb auf $Pb(NO_3)_2$ ist keine solche Verbindung beobachtet (Lorenz l. c.).

$3PbO.3K_2O.4N_2O_3.2N_2O_5.3H_2O$, neutrales Bleikaliumnitrosonitrat aus $Pb(NO_3)_2$ durch grossen Ueberschuss von KNO_2 (Lang, J. 1862. 162); lange, feine, strahlig vereinigte, orangegelbe Prismen; ziemlich schwerlösl. in H_2O.

$Pb(NO_2)_2.2KNO_3.H_2O$ bildet sich beim Einleiten von NO und Luft in mit überschüssigem KOH versetzte Lsg. von $Pb(NO_3)_2$; breite, gelbe Prismen, die nur unter Zersetzung aus H_2O umkryst. werden können; verlieren bei 100° H_2O; in mässig hoher T. erfolgt Zersetzung (Hayes, Sill. [2] 31. 226).

$4PbO.N_2O_3.N_2O_5.2H_2O$, eine Verbindung von neutralem Nitrit und Nitrat mit PbO, bildet sich beim Digeriren der Lsg. von 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ mit 1 At. oder etwas mehr Pb in Form von Blech (Berzelius, Péligot) durch einige Stunden bei 70 bis 75°; niedrigere T. ist vorzuziehen, da sonst basischere Verbindungen entstehen (Bromeis). Lorenz (l. c.) will durch Anwendung von 1 At. Pb als Spähne auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ Verbindungen von der Formel $6PbO.N_2O_3 2N_2O_5.3,75H_2O$ und $4PbO.N_2O_3.N_2O_5.3,33H_2O$; durch Anwendung von 1,5 At. Pb annäherungsweise die Verbindung $4PbO.N_2O_3.N_2O_5.2,66$ oder $3H_2O$ erhalten haben. Gelbe, glänzende Blätter oder lange, platte Nadeln (Berzelius); rhombische Prismen und Pyramiden (Bromeis); nach Lorenz bildet das Salz mit 6PbO rhombische, schwefelgelbe Tafeln, das Salz mit 4PbO sechsseitige, citronengelbe Tafeln. H_2O entweicht zum Theil bei 100° (Chevreul), erst über 100° (Péligot); nach Bromeis beginnt es, bei 85° sich zu zersetzen, schmilzt bei höherer T. im Krystallwasser. Lösl. in konz. $C_2H_4O_2$ mit gelber Farbe; in 80 Thln. H_2O von 23° (Chevreul); in 85 Thln. von gewöhnlicher T., in 10,6 Thln. von 100° (Bromeis). Durch $Ba(OH)_2$ wird $Ba(NO_2)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ gebildet (Péligot); durch $AgNO_3$ fällt aus der Lsg. des Salzes $AgNO_2$ (Gerhardt). Dasselbe Salz entsteht auch bei Einwirkung von Pb auf verd. Lsg. von $AgNO_3$, wobei 2 Aeq. Pb auf 1 Aeq. Ag gelöst werden; es wirkt dabei Pb schon bei gewöhnlicher T. auf gebildetes $Pb(NO_3)_2$ (Senderens, C. r. **104**. 504).

$7PbO.N_2O_3.N_2O_5.3H_2O$, früher als sogen. untersalpetersaures Blei bezeichnet, bildet sich bei Einwirkung von PbO (Péligot), von Pb auf das vorige Salz; ebenso beim Kochen von 2 Mol. $Pb(NO_3)_2$ mit 3 At. Pb und viel H_2O (Péligot). Nach Lorenz (l. c.) bilden sich bei Anwendung von 1,25 bis 1,50 At. Pb auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$ Gemenge von Nitrit, Nitrat und PbO, die 2 bis 5 Mol. Nitrit auf 3 bis 1 Mol. Nitrat enthalten. Die Salze von Péligot und Bromeis sind pomeranzengelbe, rhombische Säulen; die von Lorenz mit wachsendem Pb-Gehalte immer dunkler gelb gefärbte Blättchen, langgestreckte Tafeln bis hellorange, kompakte Nadeln. Verliert H_2O erst über 100°; lösl. in konz. $C_2H_4O_2$; durch $Ba(OH)_2$ werden $Ba(NO_3)_2$ und $Ba(NO_2)_2$ erhalten (Péligot).

$10PbO.2N_2O_3.N_2O_5.4H_2O$ bei Anwendung von 1,75 bis 2 At. Pb auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$; orangerothe Kryst. (Lorenz).

$14PbO.3N_2O_3.N_2O_5.6H_2O$, wie das vorige entstehend, orangerothe Kryst. (Bromeis).

$14PbO.N_2O_3.3N_2O_5.6H_2O$ entsteht beim Kochen von $Pb(NO_3)_2$

viel überschüssigem Pb durch mehrere Tage; hellziegelrothe, harte, mbische Kryst. (Bromeis).

$16PbO.3N_2O_3.2N_2O_5.6H_2O$ bildet sich bei Einwirkung von 1,5 1,75 At. Pb auf 1 Mol. $Pb(NO_3)_2$; lebhaft rothe, rosettenförmig ppirte Nadeln (Lorenz).

Blei und Phosphor.

Bleiphosphid. Durch Einwirkung von P auf schmelzendes Pb; ch Erhitzen von feinvertheiltem Pb oder von $PbCl_2$ mit P entsteht ; höchstens 15% P enthaltende bleigraue, schneidbare, unter dem mmer zerbröckelnde Masse; ein Pb_3P_2 würde 18,34% P verlangen llletier, A. ch. 13. 114). Durch Reduktion von in KOH gelöstem) mit P beim Kochen entsteht ein Niederschlag, der 98 bis 99% enthält, kein Phosphid ist (Oppenheim, B. 1872. 979). Durch leiten von PH_3 in Lsg. von Bleiacetat entsteht ein brauner Niederlag, der vor dem Löthrohr zu $Pb_3P_2O_8$ verbrennt (H. Rose, P. A. 326); nach Kulisch (Inaug.-Diss. Berlin 1885; A. 231. 327) ein nenge von Bleiphosphid mit Pb.

Bleihypophosphit $Pb(H_2PO_2)_2$. Wässerige Lsg. von H_3PO_2, mit) neutralisirt (H. Rose, P. A. 12. 288), oder mit frischgefälltem CO_3 digerirt (Wurtz, A. 43. 327), gibt schwach sauer reagirende rstallblätter oder kleine, rhombische Säulen. Bei 100° unverändert; t beim Erhitzen in der Retorte entzündlichen PH_3 neben $Pb_3P_2O_8$ ösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem H_2O, unlösl. in Alk.; dach aus wässeriger Lsg. in perlglänzenden Schuppen fällbar. Beim tigen von wässeriger H_3PO_2 mit PbO in der Kälte entsteht ein sauer girendes, saures Salz (Rose); basische Salze nicht darstellbar; iessig wird durch KH_2PO_2 nicht gefällt; beim Erhitzen der gechten Lsg. erfolgt Bildung von H und $PbHPO_3$ (Rose, Wurtz).

Bleiphosphit $PbHPO_3$, neutrales Salz, entsteht durch Fällen von iacetat mit $(NH_4)_2HPO_3$ (Rose, P. A. 9. 42), durch unvollständige Neuisation von H_3PO_3 mit $PbCO_3$ (Rammelsberg, P. A. 132. 489), durch len von Na_2HPO_3 mit $Pb(NO_3)_2$ (Amat, C. r. 110. 901). Weisses, reres Pulver; enthält über H_2SO_4 getrocknet noch 2,7% H_2O; gibt m Erhitzen H (Rammelsberg), H und viel wenig entzündlichen $_3$ (Rose l. c.); dabei sublimirt P, Rückstand besteht aus $Pb_2P_2O_7$ l Phosphorblei (?) (Rammelsberg l. c.). H_2SO_4 wird zu SO_2 redu- (Wurtz, A. 43. 327); kalte HNO_3 löst unverändertes Salz; beim iitzen bildet sich $Pb_2P_2O_7$ (Berzelius); in wässeriger H_3PO_3 wlösl.)se), daraus mit NH_3 in weissen Flocken fällbar (Wurtz). Bilıgswärme +1300 cal. (Amat l. c.).

$PbHPO_3.Pb(NO_3)_2$. Durch überschüssiges $Pb(NO_3)_2$ fällt aus Na_2HPO_3 der Kälte ein krystallin. Niederschlag des Doppelsalzes; bildet sich h beim Erkalten einer Lsg. von $PbHPO_3$ in verd. HNO_3; beim ıütteln von HNO_3 mit festem $PbHPO_3$; beim Erhitzen unter Exsion zersetzlich; durch H_2O in die beiden Salze spaltbar (Amat l. c.).

$PbH_4P_2O_4$, saures Salz, entsteht durch Lösen von $PbHPO_3$ in sehr konz. Lsg. von H_3PO_3; scheidet sich beim Erkalten in schönen Kryst. ab; zerfällt mit H_2O in $PbHPO_3$ und H_3PO_3; im Vakuum bei 140° gibt es 1 Mol. H_2O ab und geht in $PbH_2P_2O_5$, Pyrophosphit, über, das mit H_2O in $PbHPO_3$ und H_3PO_3 zerfällt (Amat l. c.).

$3PbO.P_2O_3.H_2O$, basisches Salz. Aus basischem Bleiacetat und $(NH_4)_2HPO_3$ entsteht ein Salz von nicht ganz konstantem H_2O-Gehalt (Wurtz, A. ch. [3] **16.** 214).

$4PbO.P_2O_3.2H_2O$, basisches Salz, bildet sich durch längere Digestion von $PbHPO_3$ mit NH_3 und Waschen mit Alk.; durch Erhitzen in der Retorte entsteht H und ein Gemenge oder eine Verbindung von $Pb_3P_2O_8$ und PbO (Rose, P. A. **9.** 222).

Bleiphosphate.

Bleiorthophosphat. $Pb_3P_2O_8$, neutrales Orthophosphat; MG. 808,77; 100 Thle. enthalten 82,48 PbO, 17,52 P_2O_5. Durch Einwirkung von NH_3 auf $PbHPO_4$; durch Fällen von Bleiacetat mit Na_2HPO_4 (Berzelius), wobei freie Essigsäure entsteht; aus mit Essigsäure stark angesäuerter Lsg. von Na_2HPO_4 fällt Bleiacetat $Pb_3P_2O_8 + 3$ auch $4H_2O$ (Fischer, Pharm. Vierteljahrsschr. **15.** 179). Weisses Pulver: bei 130° getrocknet verliert es beim Glühen noch etwas H_2O (Heintz, P. A. **73.** 119); durch Glühen auf Kohle gibt es $Pb_2P_2O_7 + Pb + O$ (Berzelius, Mitscherlich); durch HNO_3 entsteht freie H_3PO_4 und $Pb(NO_3)_2$, wenn die Konzentration ausreichend ist, um alles $Pb(NO_3)_2$ unlösl. zu machen (Duvillier, C. r. **81.** 1251).

$PbKPO_4$ bildet sich durch Schmelzen von PbO mit $K_4P_2O_7$ und und K_2HPO_3 als durch H_2O veränderlicher Körper (Ouvrard, C. r. **110.** 1334).

$PbNaPO_4$ wird durch Schmelzen von PbO mit $Na_4P_2O_7$ als kleine. glänzende Prismen erhalten; durch Zusatz von etwas NaCl entstehen grössere Kryst.; bei mehr NaCl Bleichlorophosphat (Ouvrard l. c.).

$2Pb_3P_2O_8.PbCl_2$ entsteht durch Fällen einer Lsg. von $PbCl_2$ mit ungenügenden Mengen von Na_2HPO_4, Auskochen des Niederschlages und Waschen mit heissem H_2O; beim Erhitzen unter Entwickelung von $PbCl_2$ gelb werdend; vor dem Löthrohr erglüht und kryst. es (Heintz, P. A. **73.** 119). Nach Gerhardt (A. ch. [3] **22.** 505) soll es $Pb_2H_2P_2O_8.PbCl_2$ sein.

$3Pb_3P_2O_8.PbCl_2$ findet sich in der Natur als Pyromorphit, Braunbleierz, Grünbleierz; entsteht auch als Hüttenprodukt (Nöggerath, J. Min. **1847.** Heft 1); ferner durch Schmelzen von 1 Thl. Na_3PO_4 mit 7 Thln. $PbCl_2$ im geschlossenen Tiegel (Manross, A. **82.** 348); durch Erhitzen von $Pb_3P_2O_8$ mit $PbCl_2$ und NaCl (Deville und Caron, A. ch. [3] **67.** 451; C. r. **47.** 985); durch Erhitzen von $2Pb_3P_2O_8.PbCl_2$ oder $3Pb_3P_2O_8.PbCl_2.H_2O$ (Heintz l. c.); durch Erhitzen von $Pb_2P_2O_7$ mit $PbCl_2$ und H_2O auf 250° (Debray, A. ch. [3] **61.** 419). Lange, lichtgelbe, durchsichtige, hexagonale Kryst. (gemessen); SG. 7,008 (Manross); feines Krystallpulver (Debray). Der natürliche Pyromorphit ist hexagonal; SG. 6,5 bis 7,1; Krystallformen bei G. Rose (P. A. **85.** 294), Kenngott (A. W. **10.** 2. Abth. 180).

$3Pb_3P_2O_8.PbCl_2.H_2O$ entsteht durch Fällen einer kochenden Lsg. von $PbCl_2$ mit kochender Lsg. von Na_2HPO_4 im Ueberschuss; unlösl. in H_2O, llösl. in verd. HNO_3; konz. HNO_3 gibt wlösl. Bleinitrophosphat (Heintz l. c.).

$Pb_3P_2O_8.Pb(NO_3)_2.2H_2O$ wird beim Fällen von überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ mit Na_2HPO_4 als schnell sich absetzender, krystallin. Niederschlag erhalten; ganz unlösl. in kaltem H_2O; durch Kochen damit in $Pb_3P_2O_8$ und $Pb(NO_3)_2$ zersetzt; von konz. HNO_3 in der Wärme gelöst, kryst. beim Abkühlen in monoklinen Tafeln; beim Glühen verliert es N_2O_5, hinterlässt $4PbO.P_2O_5$ (Gerhardt, A. 72. 83).

$PbHPO_4$, erstes saures Orthophosphat, entsteht beim Fällen der kochenden Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ mit wässeriger H_3PO_4 (Heintz, P. A. 73. 119); durch Erhitzen von $Pb_2P_2O_7$ mit H_2O auf 250° (Debray, A. ch. [3] 61. 444). Glänzend weisser, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend; geht durch Glühen unter H_2O-Verlust in $Pb_2P_2O_7$ über; schmilzt vor dem Löthrohr, erstarrt eckig-krystallin. (Fuchs, Schw. 18. 292); durch Kohle in starker Glühhitze zu Pb und P reduzirt; durch Säuren zersetzlich, darin lösl.; nicht zersetzt durch Essigsäure; in KOH, NaOH, NH_4Cl (Brett) lösl., durch viel NH_3 daraus fällbar.

$PbH_4P_2O_8$, zweites saures Orthophosphat (?). Pb löst sich in H_3PO_4; $Pb_3P_2O_8$ und $PbHPO_4$ sind darin wlösl.; die Lsg. gibt beim Abdampfen körnige Kryst.

$2PbH_4P_2O_8.Pb(NO_3)_2$ entsteht durch Zusatz von H_3PO_4 zur Lsg. von $Pb(NO_3)_2$; beim Abdampfen einer Lsg. von $Pb_3P_2O_8$ in HNO_3; körnige Kryst., die an kaltes H_2O wenig, an heisses H_2O fast alles $Pb(NO_3)_2$ abgeben (Berzelius, A. ch. 2. 161). Aus heissen Lsgn. von $Pb_3P_2O_8$ in HNO_3 soll beim Abkühlen reines $Pb(NO_3)_2$ kryst. (Dujardin, J. pr. 15. 309).

$4PbO.P_2O_5$ oder $Pb_3P_2O_8.PbO$, basisches Orthophosphat, bildet sich beim Glühen von $Pb_3P_2O_8.Pb(NO_3)_2$; in der Hitze blassgelb, beim Erkalten weiss (Gerhardt l. c.).

Bleipyrophosphate. **$Pb_2P_2O_7$** wird durch Fällen einer Pb-Lsg. mit $Na_4P_2O_7$ erhalten; im Ueberschuss desselben lösl. (Stromeyer, Gerhardt, A. ch. [3] 25. 305); durch Schmelzen von PbO mit KPO_3 und Auskochen mit H_2O (Ouvrard, C. r. 110. 1334); geht beim Kochen mit Na_2HPO_4 in $PbHPO_4$ und $Na_4P_2O_7$ über (Stromeyer). Weisses, amorphes Pulver, lösl. in HNO_3, KOH, unlösl. in NH_3, Essigsäure, SO_2 (Schwarzenberg, A. 65. 133); orthorhombische Prismen, isomorph mit Ba- und Sr-Salz; SG. 5,8 bei 20° (Ouvrard); llösl. in verd. Säuren. Setzt sich beim Erhitzen mit H_2O auf 280 bis 300° in $Pb_3P_2O_8$ und $PbH_4P_2O_8$ (Reynoso, C. r. 34. 795), wohl richtiger $PbHPO_4$ um.

$PbNa_2P_2O_7$ fällt durch Kochen von $Pb_2P_2O_7$ mit überschüssigem $Na_4P_2O_7$ als körnige, in H_2O unlösl. weisse Masse (Gerhardt, A. ch. [3] 22. 506).

Bleimetaphosphate. **Bleidimetaphosphat** PbP_2O_6 entsteht aus überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ und $Na_2P_2O_6$ in kleinen, deutlichen Kryst.; mit

$(NH_4)_2P_2O_6$ als amorpher Niederschlag; schmelzbar in Glühhitze, zum durchsichtigen Glase erstarrend (Fleitmann, P. A. 78. 253).

Bleidimetaphosphatammoniumdimetaphosphat $PbP_2O_6.(NH_4)_2P_2O_6$ bildet sich bei Einwirkung des NH_4-Salzes auf PbP_2O_6; auch auf Zusatz des NH_4-Salzes zu $Pb(NO_3)_2$; in H_2O wlösl. Krystallpulver; in Säuren wlösl., bei 150° ohne Veränderung, verliert beim Glühen nur schwierig NH_3 (Fleitmann l. c.).

Bleitrimetaphosphat $Pb_3P_6O_{18}.3H_2O$ bildet sich beim Krystallisiren einer gemischten Lsg. von $Na_3P_3O_9$ mit der äquivalenten Menge $Pb(NO_3)_2$; wahrscheinlich monokline Kryst., die beim Erhitzen H_2O verlieren (Fleitmann und Henneberg, A. P. 65. 304).

Bleitetrametaphosphat $Pb_2P_4O_{12}$ wird beim Erhitzen von PbO mit überschüssiger H_3PO_4 unter Auflösung des anfangs sich ausscheidenden Salzes erhalten; die klare, geschmolzene Masse gibt beim Abkühlen grosse, säulenförmige Kryst.; unlösl. in H_2O; schmilzt in starker Glühhitze, erstarrt bei raschem Abkühlen amorph. Durch Säuren leicht zersetzbar, durch Schwefelalkalien schon bei gewöhnlicher T. (Fleitmann, P. A. 78. 353).

Bleisulfophosphat $Pb_3(PS_4)_2$ entsteht durch Erhitzen von $PbCl_2$ mit P_2S_5, von welchem das Doppelte der theoretischen Menge zu nehmen ist; beide Substanzen müssen absolut trocken sein; das Erhitzen erfolgt zuerst im Sandbade, dann während 1 bis 2 Stunden auf dem Drahtnetz, zuletzt mit dem dreifachen Brenner über freier Flamme; die unmerklich sich vollziehende Reaktion ist vorüber, wenn sich kein P_2S_5 mehr entwickelt. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Sulfosalz kryst., bei raschem Erkalten amorph ab; radialfaserige, metallglänzende, dem Antimonium crudum ähnliche Masse, zerrieben ein grünliches Pulver (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

Salze der Amidophosphorsäuren.

Phosphaminsaures Blei $PO.(NH_2)O_2Pb$ entsteht aus NH_4-Salz durch Fällen mit Pb-Salzen als weisser, voluminöser, in NH_3 unlösl. Niederschlag (Schiff, A. 101. 299; 103. 168).

Diamidopyrophosphorsaures Blei $P_2O_3.(NH_2)_2O_2Pb$ entsteht wie voriges; weisses, körniges Pulver, wird durch NH_3 zersetzt (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225).

Triamidopyrophosphorsaures Blei $[P_2O_3.(NH_2)_3O]_2Pb$ bildet sich aus der freien Säure mit durch HNO_3 sauer gemachter Lsg. von $Pb(NO_3)_2$; weisser Niederschlag (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 4. 1).

$[P_2O_3.(NH_2)_2NH.O]_2Pb_2$, basisches Salz, fällt aus freier Säure durch einen Ueberschuss von sauer gemachter Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$; dichter, weisser Niederschlag (Gladstone und Holmes).

$[P_2O_3.(NH_2).(NH)_2O]_2Pb_3$, basisches Salz, bildet sich beim Erwärmen der Säure mit basischem Bleiacetat (Gladstone und Holmes).

Tetraphosphorpentazotsaures Blei $P_4O_7.(NH_2)_2(NH)_2Pb(NH)$ fällt aus der Lsg. der Säure mit Bleiacetat; war nicht ganz rein (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

Blei und Arsen.

Bleiarsenide. Geschmolzenes Pb nimmt As auf, wird dadurch 5de, von blätteriger Struktur (Bolley). Durch Reduktion von As_2O_8 im Kohlentiegel erhielt Fournet eine wenig duktile Verdung von weissem Bruche, die in Weissglut As verliert.

PbAs (?) soll durch Reduktion von $Pb_3As_2O_8$ mit KCN als gländer Regulus von SG. 9,55 entstehen (Descamps, C. r. 86. 1022, 5).

Pb_3As_4 wird beim Ueberleiten von As-Dämpfen über im H-Strome . Pb, auch beim Zusammenschmelzen von Pb und As unter Borax möglichst niedriger T. erhalten; SG. 9,65 (Descamps).

Pb_4As_3 bildet sich durch stärkeres Erhitzen von Pb_3As_4; geht noch höherer T. in **Pb_2As** über (Descamps).

Pb_3As_2, normales Arsenid, entsteht durch zweimaliges Pressen Gemenges beider Körper in feinvertheilter Form unter 6500 Atm. blätterig-krystallin. Metallblock (Spring, Bl. de l'acad. de Belg. 5. 229).

Bleiorthoarsenit $Pb_3As_2O_6$ entsteht durch Fällen einer alkalischen O-Lsg. mit alkalischer Lsg. von As_4O_6 als weisser, zuerst körniger, n flockiger Niederschlag; schwärzt sich am Lichte; kaum lösl. in O; llösl. in HNO_3, Essigsäure, etwas lösl. in KOH (Streng). Durch len von basischem Bleiacetat mit siedender Lsg. von H_3AsO_3 (Kühn, P. 119. 267); auch mit K_2HAsO_3 (Filhol, J. Ph. [3] 14. 331).

Bleipyroarsenit $Pb_2As_2O_5$ wird durch Fällen von basischem Bleitat mit NH_3, das mit H_3AsO_3 ges. ist (Berzelius, A. ch. 11. 233); es neutralen Pb-Salzes mit $K_4As_2O_5$ (Filhol l. c.); durch Leiten dampfförmiger As_4O_6 über glühendes PbO (Simon, P. A. 40. 336) alten. Weisses Pulver; schmilzt zu einer sehr idioelektrischen, gelbhen, glasartigen Masse (Berzelius); in NH_3 und NH_4-Salzen unlösl. ittstein).

Bleimetaarsenit $PbAs_2O_4$ bildet sich durch Fällen eines neutralen -Salzes mit heissges. Lsg. von As_4O_6 in NH_3 als weisses Pulver, d beim Reiben stark elektrisch; schmilzt in hoher T. unter Abe von As_4O_6 zu einem gelblichen, idioelektrischen Glase (Berzelius c.). Aus verd. Lsgn. fällt ein grobkörniges Krystallpulver, aus kroskopischen, konzentrisch gruppirten Prismen bestehend; SG. 5,85 23° (Schafařik, A. W. 47. 2. Abth. 256). Durch Fällen neuler Pb-Salze mit $KAsO_2$ (Filhol l. c.); aus Bleiacetat mit heiss. Lsg. von As_4O_6 (Kühn l. c.). Wlösl. in H_2O, lösl. in NaOH, ht in KOH (Reynoso, C. r. 31. 68).

Bleiorthoarseniate. **$Pb_3As_2O_8$** wird durch Fällen von basischem iacetat mit Na_2HAsO_4 unter Freiwerden von Essigsäure oder von itralen Pb-Salzen mit überschüssigem Na_2HAsO_4 neben sich bilden n **NaH_2AsO_4** (Mitscherlich); durch Einwirkung von NH_3 auf

$Pb_2As_2O_7$ (Berzelius) erhalten. Weisses, schmelzbares Pulver; färbt sich unter Schmelz-T. gelb (Graham); unlösl. in H_2O, NH_3 und NH_4-Salzen (Wittstein).

$$Pb_3As_2O_8.O = As\begin{matrix}-O\\-O\\-O-Pb.Cl\end{matrix}\!>\!Pb$$ findet sich natürlich als Mimetisit, isomorph mit Pyromorphit (Schabus, P. A. 100. 297); SG. 7,0 bis 7,25; durch Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ und $Pb_3As_2O_8$ (Lechartier, C. r. 65. 174; gibt bei Reduktion auf Kohle Arsenblei (Berzelius, H. Rose).

Bleipyroarseniat $Pb_2As_2O_7$ entsteht bei Einwirkung von Luft und wässeriger Lsg. von H_3AsO_4 auf Pb; beim Fällen von $PbCl_2$ oder $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit H_3AsO_4; durch Fällen von überschüssigem $Pb(NO_3)_2$ mit $(NH_4)_2HAsO_4$, K_2HAsO_4, Na_2HAsO_4 (Berzelius, Mitscherlich); von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Na_2HAsO_4 (Salkowski). Weisses, nach Salkowski krystallin. Pulver; leicht schmelzbar, kryst. beim Erstarren (Mitscherlich); kryst. nicht (Rose); wird durch Kohle unter Verflüchtigung von As zu Pb reduzirt (Rose); unlösl. in H_2O, Essigsäure; lösl. in HCl, HNO_3.

Bleipyrosulfarsenit $Pb_2As_2S_5$ findet sich natürlich als Dufrenoisit: entsteht durch Fällen von Pb-Salzen mit Na_3AsS_3 als rothbrauner, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag; leicht schmelzbar; beim Erkalten metallisch-graue Masse von glänzendem, krystallin. Bruche (Berzelius. P. A. 7. 147). Ueber Formen des rhombischen Dufrenoisit siehe vom Rath (P. A. 122. 380); SG. 5,549 (Damour), 5,616 (Landolt). 5,569 (vom Rath).

Bleimetasulfarsenit $PbAs_2S_4$, natürlich als Sartorit oder Arsenomelan; rhombisch (vom Rath l. c.); SG. 5,393.

Blei und Antimon.

Verbindungen von Pb und Sb siehe unten bei den Legirungen.

Bleiorthoantimoniat $Pb_3Sb_2O_8.4H_2O$ entsteht aus $Pb(NO_3)_2$ mit $K_4Sb_2O_7$ als weisser, käsiger Niederschlag; durch Erhitzen unter Verlust von H_2O gelb werdend, nicht schmelzbar, durch Kohle zu Antimonblei reduzirbar (Berzelius). Dieselbe Verbindung findet sich natürlich als sogen. Bleiniere von SG. 4,60 bis 4,76 (Hermann. J. pr. 34. 179); 5,05 (Heddle, Phil. Mag. [4] 12. 126).

Durch Schmelzen von 1 Thl. Brechweinstein, 2 Thln. $Pb(NO_3)_2$ und 4 Thln. NaCl während 2 Stunden im Tiegel, Ausziehen der Schmelze mit H_2O wird ein feines, gelbes Pulver, das Neapelgelb, erhalten: sehr haltbare Oelfarbe. Andere Vorschriften zur Darstellung siehe bei Brunner (P. A. 44. 137), Stenhouse und Hallett (D. 162. 273).

Bleimetaantimoniat $PbSb_2O_6.5H_2O$ entsteht durch Fällen eines Pb-Salzes mit $Na_2H_2Sb_2O_7$ bei 24° als weisser Niederschlag; durch

Fällung in Siedehitze entsteht dasselbe Salz mit $4H_2O$ (Fr. Ebel, Diss. Berlin 1890; Ch. C. 1891. 2. 414).

Bleisulfantimonite finden sich natürlich in grösserer Zahl: Boulangerit $3PbS.Sb_2S_3$ ist Orthosulfantimonit; Zinckenit $PbS.Sb_2S_3$ ist Metasulfantimonit; saure Salze sind Jamesonit $3PbS.2Sb_2S_3$ und Plagionit $5PbS.4Sb_2S_3$; basische Salze sind Geokronit $5PbS.Sb_2S_3$ und Meneghinit $4PbS.Sb_2S_3$.

Bleiorthosulfantimoniat $Pb_3Sb_2S_8$. Durch Fällen von $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ (Schlippe'sches Salz) mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der bei Luftabschluss geglüht unter Verlust von S_2 in Boulangerit übergeht; durch kochendes KOH wird der Niederschlag in unlösl. PbS und in Lsg. gehendes Sb_2S_5 gespalten. Beim Fällen von $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit Schlippe'schem Salz entstehen Niederschläge, die reicher an PbS sind (Rammelsberg, P. A. 52. 223).

Blei und Wismuth.

Von Verbindungen beider Elemente mit S ist nur der Kobellit $Pb_3S_6(Bi,Sb)$ oder $3PbS,(Bi,Sb)S_3$ bekannt.

Blei und Kohlenstoff.

Bleikarbonat.

$PbCO_3$; MG. 266,24; 100 Thle. enthalten 83,52 PbO, 16,48 CO_2.

Vorkommen. Neutrales Karbonat findet sich natürlich als Cerussit, Weissbleierz; auf in Pompeji gefundenen Bronzegegenständen wurde kryst. $PbCO_3$ beobachtet, das aus dem Pb-Gehalte der Bronze innerhalb eines historisch feststehenden Zeitabschnittes sich gebildet hat (de Luca, C. r. 84. 1457).

Bildung. Entsteht durch Fällen neutraler Pb-Salze mit Alkalikarbonat im Ueberschusse; Berzelius (P. A. 47. 199) wendet $Pb(NO_3)_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ an, da beim Kochen mit Na_2CO_3 der Niederschlag etwas Fällungsmittel aufnimmt; Bette fällt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $(NH_4)_2CO_3$, Mulder mit K_2CO_3. Nach Lefort (J. Ph. [3] 15. 26) ist nur der in der Kälte erzeugte Niederschlag $PbCO_3$; in der Wärme entsteht basisches Salz $3PbO.2CO_2.H_2O$ oder $2PbCO_3.Pb(OH)_2$; wird $Pb(NO_3)_2$ im Ueberschuss zu heisser Lsg. von Na_2CO_3 gegossen, so entsteht nahezu reines $PbCO_3$ (99,12%) (Phillips). Ueber Zusammensetzung unter verschiedenen Bedingungen erhaltener Fällungen vergl. Rose (P. A. 84. 59). Der aus Bleiacetat mit CO_2 erhaltene Niederschlag ist krystallin. (Rose); bei sehr langsamer Bildung aus $Pb(NO_3)_2$ und K_2CO_3 zeigen sich Kryst. von Form und Eigenschaften des natürlichen

Cerussits (Drevermann, A. 89. 33); ebenso durch Bildung auf galvanischem Wege (Becquerel, C. r. 34. 29).

Eigenschaften. Kryst. rhombisch, isomorph mit Aragonit $CaCO_3$, Strontianit $SrCO_3$, Witherit $BaCO_3$; Krystallformen bei Mohs (Phys. Wien 1839. 2. 137); SG. 6,465 (Mohs), 6,60 (Smith); farblos, durchsichtig, diamantglänzend. Gefälltes $PbCO_3$ ist ein weisses Pulver; SG. 6,4277; heissgefälltes bildet sehr kleine sechsseitige Tafeln. Beim Erwärmen tritt Dissociation ein; die Spannungen der CO_2 betragen bei 150° weniger als 30 mm, bei 250° 75 mm, bei 300° erfolgt vollständige Zersetzung und die Spannung erreicht 2 Atm. (Joulin, Bl. [2] 19. 345); beim Glühen hinterbleibt PbO. Sehr wlösl. in H_2O, reichlicher in heissem NH_4Cl-haltendem; 1 Thl. $PbCO_3$ bedarf 50551 Thle. H_2O von mittlerer T., 23450 Thle. bei Gegenwart von wenig $C_2H_3(NH_4)O_2$, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3, etwas weniger bei Gehalt an viel $NH_4.NO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 (Fresenius, A. 59. 124). Die Bildungswärme aus $(Pb, C, O^3) = 169840$ cal., $(Pb, O^2, CO) = 140840$ cal., $(Pb, O, CO^2) = 72880$ cal., $(PbO, CO^2) = 22580$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 337). Durch Kochen mit Alkalisulfaten entsteht kein $PbSO_4$ (Rose, P. A. 95. 284).

Verbindungen mit Salzen. $2PbCO_3.K_2CO_3$. Bei der Einwirkung von KJ auf PbO_2 und Einleiten von CO_2 bei Luftzutritt oder bei Anwesenheit von $KHCO_3$ erfolgt, wenn KJ nicht im Ueberschusse ist, Ausscheidung von J und krystallin. Doppelsalze; alle Oxyjodide geben bei längerer Einwirkung von überschüssigem $KHCO_3$ dasselbe Salz (Ditte, C. r. 93. 64).

$4PbCO_3.Na_2CO_3$ wird durch Fällen von $Pb(NO_3)_2$ mit überschüssigem Na_2CO_3 und Kochen erhalten; entwickelt bei 160° 15,18% CO_2, berechnet 14,99% (Berzelius, P. A. 47. 199).

$PbCO_3$ und $CaCO_3$, natürlich als Plumbocalcit, isomorph mit Calcit.

$PbCO_3.PbCl_2$, natürlich als Phosgenit oder Hornblei; Krystallformen bei Kokscharow (Petersb. Acad. Bl. 9. 231); SG. 6 bis 6,31; entsteht durch Kochen von $PbCO_3$ mit $PbCl_2$-Lsg.; durch Erhitzen von 2 Thln. $PbCO_3$ mit 3 Thln. $PbCl_2$ auf 180° im geschlossenen Rohre; quadratische Blättchen, nicht ganz rein zu erhalten (Friedel und Sarasin, A. sc. ph. nat. Genève [3] 27. 5). Weisses, schweres Pulver. Natürliches und gefälltes sind leicht schmelzbar, geben in hoher T. CO_2 und $PbCl_2.PbO$ (Döbereiner, Schw. 17. 251; Berzelius, Syst. d. Mineral. 241).

$PbCO_3.PbBr_2$, Bildung und Verhalten wie bei der Cl-Verbindung (Löwig).

$PbCO_3.PbJ_2$ entsteht durch Kochen von $PbCO_3$ mit PbJ_2-Lsg., so lange Ausscheidung von PbJ_2 erfolgt; gelber, in H_2O unlösl. Niederschlag (Poggiale, J. pr. 35. 329; Berzelius, Jahrb. 26. 248; Filhol, J. pr. 35. 282).

$PbCO_3.PbSO_4$, natürlich als Lanarkit; monoklin (Brooke, Edinb.-Phil. J. 3. 127; Beudant, Traité. Paris 1832. 366).

$3PbCO_3.PbSO_4$, natürlich als Leadhillit; rhombisch (Brooke l. c.; Haidinger, Edinb. Phil. Trans. 10. 217); auch als Susannit; Krystallformen vergl. bei Brooke (l. c.) und Kenngott (J. Min. 1868. 319);

entsteht durch Erhitzen von $PbCO_3$ mit H_2SO_4 auf 200 bis 240°; hexagonale Prismen; Zusammensetzung sehr nahe der Formel entsprechend (Friedel und Sarasin l. c.).

Saures Bleikarbonat. $PbCO_3$ ist in CO_2-haltigem H_2O nur sehr wlösl.; Lsg. enthält ca. 0,02% PbO; gibt mit K_2CO_3, $KHCO_3$, H_2S Fällungen (Yorke); frisch gefälltes $PbCO_3$ löst sich reichlicher (0,05%); Bleiweiss ist in H_2O, das unter 4 bis 6 Atm. mit CO_2 ges. ist, nur spurenweise lösl. (Wagner, Fr. **6.** 167).

Basisches Bleikarbonat.

$2PbCO_3.Pb(OH)_2$ ist der Hauptbestandtheil des Bleiweisses.

Geschichtliches. Bleiweiss war schon den Alten bekannt; im 4. Jahrh. v. Chr. beschreibt Theophrastus in seiner Schrift περὶ λίθων die Darstellung durch Einwirkung von Essig auf Pb; das abgekratzte Produkt wurde gerieben und mit H_2O behandelt. Später wurde Bleiweiss mit Bleiacetat verwechselt; Bergman hat 1774 in seiner Abhandlung De acido aëreo gezeigt, dass Bleiweiss Karbonat, Calx plumbi aërata, ist (Kopp, Gesch. **4.** 135).

Darstellung. Aeltere Methoden. Das Prinzip derselben ist, aus Pb und Essigsäure basisches Acetat zu machen und aus diesem durch CO_2 basisches Karbonat zu fällen; das dadurch entstehende neutrale Acetat nimmt neuerdings Pb auf und bildet wieder basisches Acetat u. s. f. Zur Bildung ist die Anwesenheit von CO_2 erforderlich; dieselbe wird nicht durch die Zersetzung der Essigsäure geliefert, wie Berzelius (Lehrb. **4.** 509) annahm; ferner der Zutritt der Luft, resp. des O derselben, was durch die Versuche von Richardt (Franklin Journ. Juli **1839.** 8), Hochstetter (J. pr. **26.** 338), Pelouze (A. ch. [3] **4.** 112) bewiesen wurde.

1. Holländische Methode. Nach dieser werden zu Spiralen gewundene Pb-Platten in glasirte, irdene, bis zu einer gewissen Höhe mit Bieressig gefüllte Töpfe eingestellt, diese mit Pb-Platten bedeckt, und eine grössere Zahl so beschickter Töpfe in lockere Haufen von Pferdemist oder gebrauchter Gerberlohe eingesetzt; die Zersetzung des Mistes begünstigt durch die dabei eintretende Erwärmung die Wirkung des Essigs auf das Pb und liefert gleichzeitig die CO_2 zur Zersetzung des basischen Acetates; die Haufen müssen locker aufgeschüttet sein, damit der Luftzutritt ungehindert stattfinden kann. Nach vier bis fünf Wochen sind die Pb-Platten in Bleiweiss verwandelt, das mit H_2O angerührt durch Waschen von darin enthaltenem Bleiacetat befreit, zuletzt in kegelförmigen Töpfen getrocknet wird (vergl. Gentele, D. **63.** 196; Lange, D. **180.** 46).

2. Deutsche Methode. In geheizten Kammern, auf deren Boden sich Lohe und Essig befinden, werden Pb-Platten aufgehängt, auch Holzkästen, mit Essig und darüber hängenden Pb-Platten beschickt, zu mehreren in solche Kammern gebracht. Eine ähnliche Modifikation des holländischen Verfahrens siehe bei Richardson

(Phil. Mag. [3] 34. 116). Um die Wirkung der Essigsäure zu beschleunigen, empfiehlt Brumlen (D. 235. 71), statt Pb-Platten Draht zu benutzen, der durch Aufgiessen von geschmolzenem Pb in ein topfförmiges Sieb mit Löchern von 0,5 mm Durchmesser leicht zu erhalten ist. Die Gegenwart fremder Metalle im Pb wirkt gleichfalls beschleunigend; für einen Gehalt an Bi hat dies Endemann (Am. 6. 457) nachgewiesen. Nach Carter-Bell (nach einem Patente von Gardner, D. 252. 372) gelingt die Abkürzung des ganzen Prozesses auf ein Dritttheil der für die deutsche Methode erforderlichen Zeit dadurch, dass die Pb-Platten auf Gestellen von Sn aufgehängt, bei 37,7° (100° F.) 15 bis 20 Stunden der Wirkung der Dämpfe von Essigsäure, H_2O und CO_2 ausgesetzt werden, wodurch Bildung von basischem Acetat erfolgt; während 13 Tage erfolgt sodann Zufuhr von Essigsäure und CO_2 allein, wobei die Bildung des Bleiweisses vor sich geht, das durch Einblasen von Luft und Wasserdämpfen bei 48,8 bis 54,4° (120 bis 130° F.) getrocknet wird. Das Produkt ist rein weiss, ein sehr feines Pulver.

Neuere Methoden. Es wird direkt aus Essig und Bleiglätte oder neutralem Bleiacetat und Glätte basisches Acetat hergestellt und durch CO_2, die durch Verbrennen von Kohle erhalten wird, auch durch natürlich vorkommende CO_2, die Fällung von Bleiweiss eingeleitet, die vom Bleiweiss getrennte Lsg. von neutralem Acetat wird neuerlich mit Glätte ges. und auf die gleiche Art behandelt. Dieses von Thénard (Traité de chim. 6. Ed. 3. 158) in Vorschlag gebrachte und von Roard ausgeführte Verfahren wird gewöhnlich als französische Methode bezeichnet. Das von Benson (D. 74. 223) eingeführte englische Verfahren unterscheidet sich nur dadurch, dass die Fällung von Bleiweiss nicht aus Lsgn. von basischem Acetat erfolgt, sondern dass Bleiglätte mit der Lsg. von 1 % Bleiacetat zu einem Brei angerührt unter fortwährendem Umrühren mit CO_2 bis zur Sättigung behandelt, sodann mit H_2O gemahlen und geschlämmt wird; dabei gehen die Acetate fremder Metalle in Lsg. (siehe Schubarth, J. pr. 24. 328). Statt Bleiacetat und PbO können nach Kubel (B. 1886. 638; Pat.) auch Magnesiumacetat und PbO, von dem sich 1 bis 1,5 Thle. auf 1 Thl. festes Acetat lösen, benutzt werden; durch Einleiten von CO_2 bis zum Schwinden der alkalischen Reaktion wird ein Bleiweiss gefällt, das amorph, nicht krystallinisch ist und grosse Deckkraft (vergl. Eigenschaften) besitzt; die davon abfiltr. Lsg. von Acetat wird wieder benutzt. Löwe (D.R.P. Nr. 42307) löst 50 Thle. Bleiacetat oder 43,5 Thle. $Pb(NO_3)_2$ in 250 bis 300 Thln. H_2O, fügt allmählich 28 Thle. festes $NaHCO_3$ oder eine Lsg. von 8 Thln. wasserfreiem Na_2CO_3 in 8 Thln. H_2O und 9 bis 10 Thle. festes $NaHCO_3$ zu; der Niederschlag von $PbCO_3$ wird gewaschen, aus dem Filtr. Natriumacetat, resp. $NaNO_3$ gewonnen. Durch Lösen von 25 Thln. Bleiacetat in 125 bis 150 Thln. H_2O und Zufügen von 15 Thln. fein geriebener Glätte wird eine Lsg. von basischem Bleiacetat bereitet, diese dem $PbCO_3$ zugesetzt, gut umgerührt, das Bleiweiss absitzen gelassen, gesammelt und gut abgepresst; die Mutterlauge, die Bleiacetat enthält, wird wieder benutzt. G. Bischof (Pat.-Bl. 12. 538; D.R.P. Nr. 56517) reduzirt Glätte bei 250 bis 300° mit Wassergas zu Metall, oxydirt dieses in feuchter Luft zu Blei-

hydroxyd und führt dieses, mit H_2O, Zucker und Essigsäure oder mit Bleiacetat gemischt, durch CO_2 in Bleiweiss über. Mac Ivor und W. Smith (Ch. Soc. Ind. **11.** 45) tragen gepulverte Glätte in Lsg. von Ammoniumacetat ein, erw. auf 60 bis 100°, wobei schnelle Lsg. erfolgt; die durch eine Filterpresse filtr. klare Lsg. des dreibasischen Salzes wird mit CO_2 behandelt, wobei zuerst $(NH_4)_2CO_3$, weiterhin durch Umsetzung Ammoniumacetat und Bleiweiss entstehen; das Einleiten von CO_2 wird sistirt, so lange die Flüss. noch schwach alkalisch ist; Produkt sehr basisch, von grosser Reinheit; durch fraktionelle Fällung können Cu und Fe, die eine gelbliche oder braune Färbung des Bleiweisses veranlassen würden, entfernt werden; der zuerst entstehende Niederschlag ist weiss, das Nachprodukt gefärbt; Cu bleibt fast bis zum Schlusse in Lsg. (W. Smith und Elmore, Ch. Soc. Ind. **11.** 45).

Andere Methoden. Die Benutzung von Essigsäure oder Acetaten in der Fabrikation kann auf verschiedene Weise umgangen werden. Nach Prechtl (J. pr. 2. 164) wird fein granulirtes Pb unter Zutritt der Luft durch wässerige Lsg. von K_2CO_3, nach Gannal und Versepuy (C. r. **16.** 1327), Wood (D. **54.** 127), Gannal (D. **106.** 273), Girard (Bl. [2] **8.** 456) durch H_2O und CO_2 unter fortwährendem Umrühren in Bleiweiss verwandelt. Mit Alkalikarbonat geschmolzenes Pb wird ausgegossen, unter häufigem Besprengen mit H_2O an der Luft liegen gelassen; geht dabei unter Anziehung von CO_2 in weiches, zerreibliches Bleiweiss über (Astrop und Parker, Ch. Soc. Ind. **11.** 45).

Durch Einwirkung von NaCl wird aus Glätte basisches Chlorid hergestellt, dieses durch CO_2 und Kreide zersetzt (Tourmentin, Lond. J. of arts **1848.** 269), oder es wird aus 4 Thln. gepulverter Glätte und einer Lsg. von 1 Thl. NaCl oder NH_4Cl in 16 Thln. H_2O basisches Chlorid und durch Einleiten von CO_2 bis zur Neutralisation Bleiweiss erhalten (Millner, D. **224.** 231). Aus gerösteten Pb-Erzen zieht KOH PbO aus, das durch CO_2 gefällt wird (Spence, Ch. N. **14.** 148). Nach Lewis (Ch. Z. **1880.** 522) bildet sich beim Erhitzen von mit Kohle gemengtem Bleiglanz in einem heissen Luftstrom direkt Bleiweiss. Aus $PbSO_4$ wird durch Erhitzen mit NaOH $2PbSO_4.Pb(OH)_2$ und daraus durch Erhitzen mit Na_2CO_3 sehr reines Bleiweiss von grosser Deckkraft gewonnen (Bronner, Pat.-Bl. **11.** 570; D.R.P. Nr. 52562). Auch die Anwendung elektrischer Ströme hat in der Fabrikation mehrfach Eingang gefunden. Beim Durchleiten eines Stromes durch eine Lsg. von Natriumacetat unter Anwendung von Pb-Platten als Elektroden bildet sich am +Pole Bleiacetat, am —Pole NaOH; wird die Flüss. sodann gut gemischt und CO_2 eingeleitet, so fällt Bleiweiss aus (Roth und Sylvester, D. **252.** 372; Pat.); vergl. auch de Ferranti und Noad (Pat.-Bl. **14.** 700; D.R.P. Nr. 69044), Stevens (l. c. **14.** 508; D.R.P. Nr. 68145), Browne (Ch. Soc. Ind. **12.** 701; E.P. 8345). Wird durch Lsgn. von $NaNO_3$ oder $NH_4.NO_3$ zwischen Pb-Elektroden ein Strom passiren gelassen und gleichzeitig CO_2 eingeleitet, so fällt sehr reines Bleiweiss nieder, das nur mehr zu waschen und zu trocknen ist (Tibbits, Pat.-Bl. **12.** 18; D.R.P. Nr. 54542).

Eigenschaften. Weisses, dichtes, schweres, amorphes Pulver; aus nicht kryst. durchsichtigen, runden oder ovalen Kügelchen von

0,00001 bis 0,00003 Zoll Durchmesser bestehend (Hochstetter, J. pr. **26.** 338); besitzt von allen weissen Farben die grösste Deckkraft. Nach Löwe (Pat.-Bl. **9.** 770; D.R.P. Nr. 45259) vermindert ein Gehalt von neutralem $PbCO_3$ die Deckkraft merklich; durch Behandeln von derartigem Bleiweiss mit Lsgn. basischer Pb-Salze wird ein gut deckendes Produkt erhalten. Das geringere Deckvermögen von nach den jetzigen Methoden dargestelltem Bleiweiss soll nicht in Aenderungen der Fabrikation begründet sein, sondern in der veränderten Beschaffenheit des zum Anreiben der Farbe benutzten Leinöles, das früher durch kaltes Pressen der Samen, jetzt durch heisses Pressen zwar in grösserer Menge, aber von geringerer Qualität gewonnen wird; ferner darin, dass früher nur trockenes Bleiweiss verrieben wurde, jetzt aber gewöhnlich feuchtes (Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. **23.** 119; Ch. Z. 1891. **1.** 682). Im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet verliert es bei 100 bis 104,5° kein H_2O; bei 155° alles H_2O, bei 183° auch schon CO_2 (Phillips, Soc. **4.** 165). Den Analysen (vergl. Hochstetter und Link, A. **46.** 232; Mulder, A. **33.** 242; Phillips l. c.; Hofmann, Z. Ph. **1853.** 187) zufolge besteht die weitaus grösste Menge des Handelsproduktes aus $3PbO.2CO_2.H_2O$ mit Spuren von $PbSO_4$, $PbCl_2$; im holländischen auch mit Spuren von Pb und PbS; englische Sorten enthalten zuweilen auch $4PbO.3CO_2.H_2O$ und $6PbO.5CO_2.H_2O$, sind somit weniger basische Verbindungen. Wigner und Harland (D. **226.** 82) betrachteten es überhaupt nicht als eine besondere Verbindung, sondern als ein Gemenge von $PbCO_3$ und PbO.

Verwendung. Bleiweiss findet, obwohl es giftig ist, als Anstrichfarbe ausgebreitete Verwendung. Auch dient es zu Pflastern und Salben.

$2PbO.CO_2.H_2O$ entsteht aus Pb durch Einwirkung feuchter Luft (Delaville, N. Gehl. **2.** 682; Becquerel, A. ch. **54.** 146; Yorke, Phil. Mag. **5.** 82; Bonsdorff, P. A. **40.** 207); bei der Einwirkung von Luft auf mit H_2O bedecktes PbO, wobei es aufschwillt und zu Flocken zerfällt (Bonsdorff l. c.). Weisses Pulver von geringerer Deckkraft als Bleiweiss; nimmt, längere Zeit der Luft ausgesetzt, etwas CO_2 auf; in H_2O nur spurenweise lösl. (Yorke l. c.). Die Zusammensetzung ist nach Stalmann (D. **180.** 366) sehr schwankend; PbO von 75,08 bis 87,96%, CO_2 von 4,61 bis 20,32%, H_2O von 4,60 bis 7,43%; somit wahrscheinlich nur ein Gemenge mehrerer Verbindungen.

Blei und Cyan.

Bleicyanid $Pb(CN)_2$ entsteht durch Fällung von Bleiacetat mit HCN als weisser, dicker Niederschlag; sehr wlösl. in kaltem H_2O, reichlicher lösl. in heissem H_2O (F. und E. Rodgers); auch aus Bleiacetat mit $Ca(CN)_2$ (Scheele); aus $Pb(NO_3)_2$ mit HCN (Wittstein). Weisses Pulver, gibt beim Glühen unter Luftabschluss N und ein Gemenge von Pb und C, das in nicht zu hoher T. dargestellt, pyrophorisch ist (Berzelius). Durch Cl wird in H_2O suspendirtes

$Pb(CN)_2$ in $PbCl_2$ und freies $(CN)_2$ zerlegt; CNCl entsteht erst, wenn alles $Pb(CN)_2$ zerlegt ist (Liebig, P. A. 15. 571); durch kalte verd. H_2SO_4 wird es unter Entwickelung von HCN zersetzt (Gmelin). Gibt mit $Zn(CN)_2$ und $Cd(CN)_2$ Verbindungen, die durch Fällung der Lsgn. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit $Zn(CN)_2,2KCN$ resp. $Cd(CN)_2,2KCN$ als weisse Niederschläge erhalten werden; ersterer ist $Pb(CN)_2,2Zn(CN)_2$, letzterer frisch gefällt $2Pb(CN)_2,Cd(CN)_2$, nach dem Auswaschen $4Pb(CN)_2$, $Cd(CN)_2$ (Rammelsberg, P. A. 42. 114).

Basisches Bleicyanid $Pb(CN)_2,2PbO$. Aus Bleiacetat-Lsg. fällt HCN auf Zusatz von NH_3 einen gelblichweissen Niederschlag (Kugler, A. 66. 63; Erlenmeyer, J. pr. 48. 356). Die Bildungswärme aus $2PbO + Pb + (CN)_2 + H_2O = 17800$ cal. (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

Bleichlorocyanid $2Pb(CN)_2.PbCl_2$ wird durch Vermischen der Lsgn. der beiden Salze erhalten (Grissom und Thorp, Am. 10. 229).

Bleicyanat $Pb(CNO)_2$ fällt aus Lsgn. von Bleiacetat durch Lsg. von KCNO als dicker, weisser Niederschlag, der sich rasch absetzt und feine Nadeln, ähnlich dem $PbCl_2$ darstellt. Aus rohem KCNO entfernt man durch Fällen mit $Ba(NO_3)_2$ zuerst CO_2, das Filtrat wird mit $Pb(NO_3)_2$ gefällt (Williams, Z. 1868. 352). In trockenem Zustande sehr beständig; bei Luftabschluss erh. schmilzt es unter Zersetzung und Bildung von Pb neben $Pb(CN)_2$ (wahrscheinlich); bei Luftzutritt erh. entzündet es sich und unter Funkensprühen entsteht metallisches Pb; durch H_2S wird es leicht zersetzt; in H_2O wlösl. (Wöhler, Gilb. 73. 166).

Bleicyanurat $Pb_3(C_3N_3O_3)_2.3H_2O$ entsteht durch Eintröpfeln von basischem Bleiacetat in überschüssige, kochend ges. Lsg. von Cyanursäure; durch Eingiessen von kochender wässeriger Lsg. von Cyanursäure in wässerige Lsg. von Bleiacetat; durch Fällen von Bleiacetat mit $C_3N_3O_3(NH_4)_3$; durch Absättigen von kochender wässeriger Lsg. von Cyanursäure mit $PbCO_3$. Schwerer, krystallin. Niederschlag, aus mikroskopischen, farrenkrautartig angeordneten Säulen bestehend. Verliert H_2O erst über 100°; bei 250° beträgt der Verlust 1 At. H_2O; das zweite At. entweicht erst in höherer T. unter Zerfall der Verbindung; im H-Strome erh. hinterlässt es reines Pb (Wöhler, A. 62. 241).

Bleisulfocyanid, Bleirhodanid $Pb(CNS)_2$. Durch Mischen der Lsgn. von Bleiacetat und KCNS und starkes Schütteln erfolgt Abscheidung von glänzenden, gelben Kryst., welche allmählich grösser werden. Bei Luftabschluss erh. entwickeln sie unter starkem Aufblähen CS_2 und S, poröses, metallglänzendes PbS bleibt zurück (Liebig, P. A. 25. 546); durch trockenes Cl erfolgt Zersetzung in S_2Cl_2 und $(CN)_3Cl_3$; mit HNO_3 mässig erw. tritt plötzlich unter heftiger Reaktion Bildung von $PbSO_4$ ein; in H_2O vertheiltes Salz wird durch H_2S nur sehr wenig zersetzt (Völkel, P. A. 58. 135). In H_2O wlösl., wird beim Kochen mit H_2O zersetzt (Liebig). Die Bildungswärme für $Pb + S + (CN)_2 = 46000$ cal., die Neutralisationswärme von 2CNSH durch $PbO = 24200$ cal. (Joannis, A. ch. [5] 26. 482).

Basisches Bleisulfocyanid $Pb(CNS)_2.PbO.H_2O$ bildet sich aus Bleiacetatlsg. und KCNS-Lsg. mit NH_3 als weisser, käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gelblich, pulverig wird. Gegen Cl und HNO_3 verhält es sich wie das vorige Salz (Liebig, P. A. 15. 546).

$Pb(CNS)_2.PbCl_2$,
$Pb(CNS)_2.PbBr_2$,

$Pb(CNS)_2.PbJ_2$ entstehen auf Zusatz von KCNS-Lsg. zu Lsgn. von $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2 (Grissom und Thorp, A. 10. 229).

Ferrocyan und Ferricyanverbindungen des Pb siehe bei Fe.

Blei und Silicium.

Siliciumblei. Nach Berzelius (P. A. 1. 220) vereinigen sich die beiden Elemente in der Löthrohrflamme zu einer geschmeidigen Legirung oder Verbindung; Winkler (J. pr. 91. 193) konnte weder bei Rothglut unter einer Decke von Kryolith, noch in Schmelz-T. in einer Atm. von H eine Vereinigung erzielen; auf geschmolzenem Pb schwimmt Si selbst nach langer Zeit unverändert.

Bleisilikat. PbO und SiO_2 schmelzen zu einem Glase zusammen: das SG. eines gelb gefärbten wurde zu 4,7304 bei 18°, eines karneolfarbenen zu 4,6841, eines schwarzen zu 4,6709 gefunden; die Zusammensetzung aller soll 65 PbO und 35 SiO_2 gewesen sein (Elsner, P. A. 115. 508). Glas aus gleichen Theilen PbO und SiO_2, sowie PbO-reicheres läuft in Stadtluft nicht an; wohl aber ein Glas aus 8 Thln. von diesem und 1 Thl. KOH (Faraday, P. A. 18. 568). Aus $PbSiFl_6$ wird durch NH_3 ein Niederschlag gefällt, der PbO und SiO_2 enthält.

Bleialkalisilikat, Bleiglas. Durch Schütteln, rascher beim Erwärmen nimmt Wasserglaslsg. PbO auf, verwandelt sich dadurch in eine steife Gallerte, die an der Luft zu einer opalartigen Masse eintrocknet (Fuchs, Kastn. 5. 401). Durch Zusammenschmelzen von PbO, SiO_2 und KOH oder NaOH, resp. deren Karbonate, entstehen Gläser, die grösseres SG., stärkeres Lichtbrechungsvermögen, geringere Härte und niedrigeren S. als Pb-freie Gläser besitzen; je reicher an Pb sie sind, desto leichter laufen sie an; bei höherem Pb-Gehalte besitzen sie gelbe Farbe; ist metallisches Pb in ihnen vorhanden, so ist die Farbe grün. Derartige Gläser werden Krystallglas, Flintglas, Mainzer Fluss, Glasuren genannt; letztere enthalten überdies gewöhnlich B_2O_3. Nach Merz (Bayr. Kunst- u. Gew.-Bl. 1860. 4) werden sie auch durch Zusammenschmelzen von Wasserglas und Mennige erhalten. Von schmelzendem Glase wird metallisches Pb so, wie andere Metalle (Au, Ag, Cu), gelöst und bei raschem Abkühlen der Masse in diesem Zustande fixirt; da das Pb keine Zeit hat, in einen anderen Molekularzustand überzugehen, ist das Glas weiss. Wird solches Glas nur bis zum beginnenden Erweichen erh., so wird es schwarz, bleibt dabei durchsichtig, und selbst unter dem schärfsten Mikroskope sind keine Ausscheidungen darin zu erkennen, doch kann die Lsg. des Pb keine vollständige mehr sein (Ebell, B. 1883. 2429).

Kieselfluorblei $PbSiFl_6.2H_2O$ entsteht durch Lösen von PbO in H_2SiFl_6; trocknet zu einer durchscheinenden, in H_2O vollständig lösl. gummiartigen Masse ein (Berzelius); aus nicht übersättigten Lsgn. bilden sich monokline Säulen (Marignac, A. Min. [5] 15. 251); die Kryst. werden an der Luft feucht, verlieren ihr Krystallwasser bei T., bei welchen Zerfall unter Entwickelung von $SiFl_4$ eintritt.

$PbSiFl_6.4H_2O$. Durch Verdunsten der Lsg. an der Luft bilden sich ebenfalls monokline, ziemlich grosse Kryst.; S. unter 100°; verlieren H_2O erst beim Zerfallen des Salzes; weit unter Rothglut hinterlassen sie $PbFl_2$ (Marignac l. c.).

Blei und Titan.

Fluortitanblei $PbTiFl_6$; kleine farblose Kryst., llösl. in H_2O, von saurem, dann süssem und schrumpfendem Geschmack (Berzelius, P. A. **4**. 5).

Blei und Zirkonium.

Durch Zusammenschmelzen von natürlichem Zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) mit 2PbO entsteht eine gelbe, durchscheinende, fettglänzende, gummiguttähnliche Masse; mit 1PbO erfolgt nur Erweichen des Zirkons zu einem steifen Brei, der zur wachsgelben, undurchsichtigen Masse erstarrt (Berthier, A. ch. 59. 193).

Blei und Zinn.

Die Verbindungen der beiden Metalle siehe bei den Legirungen; ob Verbindungen von PbO mit SnO und SnO_2 existiren, ist ungewiss. Nach Streng wird eine Lsg. von PbO in KOH durch eine Lsg. von SnO in KOH gefällt; durch Zusatz von K_2SnO_3 zu Lsgn. von Pb-Salzen fällt nur wenig weisser Niederschlag aus (Moberg). Gemische von PbO und SnO_2 schmelzen für sich oder mit SiO_2 und Alkalien zu weissen, undurchsichtigen Massen zusammen, die zur Herstellung von Zifferblättern und sonstigem weissem Email Verwendung finden.

Blei und Kalium.

Bleioxydkali, Kaliumplumbit. Durch Lösen von PbO in KOH oder K_2CO_3 bildet sich eine gelbe, nicht kryst. Flüss. (Karsten, Scher. J. **5**. 575); beim Kochen von Bleiweiss mit KOH eine farblose, beim Abkühlen silberweisse Schuppen gebende Lsg., die beim Verdunsten eine bräunlichrothe, schuppige, in H_2O fast ganz lösl. Masse zurücklässt; P oder Zn fällen daraus metallisches Pb (Klaproth, A. Gehl. **2**. 501), ebenso Sn (Fischer, P. A. 9. 263); Cr_2O_3 (Chancel, C. r. **43**. 927); SnO, SnO_2, As_4O_6, Sb_2O_3 (Streng, A. **129**. 238) in alkalischer Lsg.

Kaliumplumbat $K_2PbO_3 + 3H_2O$ wurde schon von Frémy (C. r. **15**. 1109) durch Glühen von PbO_2 mit KOH erhalten. Nach Seidel (J. pr. [2] **20**. 200) entsteht es beim Eintragen von PbO_2 in kleinen Portionen in KOH, das mit wenig H_2O in einem Ag-Tiegel geschmolzen ist, als grüne Masse. Abscheidung von gelbem PbO, die nach Frémy

dabei eintreten soll, erfolgt nur bei starkem Erhitzen oder bei Anwendung von wasserfreiem KOH. Die in wenig H_2O gelöste Schmelze scheidet beim Verdunsten wohlausgebildete, farblose, durchsichtige, quadratische Kryst. (gemessen von Klien) von bis 6 mm Länge ab: dieselben verwittern, bräunen sich durch Ausscheidung von PbO; durch H_2O werden sie zersetzt; in nicht zu verd. Lsg. von KOH sind sie unverändert lösl. Geuther (A. **219.** 56) erhielt durch Einwirkung von Luft auf in geschmolzenem KOH gelöstes PbO tombakbraune, sechsseitige Täfelchen von K_2PbO_3. Bei Einwirkung von O statt Luft entsteht eine dunkle Krystallisation von $K_2PbO_3 + PbPbO_3$. Mit Alkaliplumbaten gebeizte Baumwolle wird beim Auswaschen mit viel H_2O in Folge des durch Dissociation gebildeten PbO_2 oxydirt und theilweise zerstört; mit Bleioxydkali, Plumbiten, tritt zwar auch Dissociation ein, das PbO zerstört jedoch die Faser nicht (Bonnet, C. r. **117.** 518).

Blei und Natrium.

Bleioxydnatron, Natriumplumbit. Bildung wie Bleioxydkali (Karsten).

Natriumplumbat Na_2PbO_3 (?) entsteht wie das K-Salz als feines Krystallpulver; enthält stets Na_2CO_3, weshalb die Formel nicht sicher ermittelt ist.

Blei und Calcium.

Bleioxydkalk, Calciumplumbit. PbO löst sich beim Erwärmen in Kalkasser mit gelber Farbe; beim Verdunsten scheiden sich spiessige Kryst. aus; wlösl. in H_2O, von ätzendem Geschmack, färbt Nägel, Horn, Wolle schwarz (Karsten l. c.; Berthollet, A. ch. **1.** 52).

Calciumplumbat Ca_2PbO_4 wurde von Seidel (l. c.) durch Kochen von K_2PbO_3 mit CaO als unlösl. braunes Pulver, von Kassner (D. 1889. 3, 136, 183, 226) durch Glühen von PbO_2 mit $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$, auch durch Glühen von PbO und CaO bei Luftzutritt unter Aufnahme von O (Ch. Ind. **13.** 392) als gelblichrother Körper erhalten; zum Erhitzen reicht im Kleinen die Flamme eines Bunsen'schen Brenners aus. bei der Darstellung aus PbO_2 im Grossen empfiehlt sich ein Muffelofen, um den Zutritt reduzirender Gase zu vermeiden. Die Bildung erfolgt nicht so leicht, wie Kassner angegeben, wohl aber bei 45 Minuten langem Glühen von PbO und $CaCO_3$ im Verbrennungsofen (Wedemeyer, A. P. **230.** 263). In trockener Luft, die frei von CO_2, ist es völlig beständig, selbst in etwas höherer T.; durch Säuren wird es in PbO_2 und das betreffende Ca-Salz zerlegt; HCl gibt eine gelbgrüne Lsg., die in $PbCl_2$, Cl_2 und $CaCl_2$ zerfällt; beim Erwärmen tritt sofort Entwickelung von Cl ein; konz. H_2SO_4 gibt $PbSO_4$ und O; in H_2O suspendirtes Salz wird durch Einleiten von CO_2 bei gewöhnlicher T., durch Kochen mit Bikarbonaten, durch H_2O bei 150° zersetzt (Kassner l. c.).

Calciumplumbat kann vielfach Anwendung finden, wo allmähliche Oxydationswirkungen erwünscht sind; auch in der Zündhölzchenindustrie und zur Darstellung von O ist es geeignet (Kassner l. c.).

Blei und Strontium.

Strontiumplumbat Sr_2PbO_4 wird wie das Ca-Salz dargestellt; chokoladebrauner Körper (Kassner l. c.).

Blei und Baryum.

Bleioxydbaryt, Baryumplumbit, entsteht beim Kochen von PbO mit $Ba(OH)_2$-Lsg.; die Lsg. scheidet beim Abdampfen die beiden Körper unverbunden ab (Karsten l. c.).

Baryumplumbat Ba_2PbO_4 ist wie das Ca-Salz zu erhalten; bei Anwendung von $BaCO_3$ bedarf es eines starken Gebläsefeuers, wobei das $BaCO_3$ in BaO und CO_2 zersetzt wird. Tiefschwarzer Körper, der 2,86% disponiblen O statt nach der Formel berechneten 2,94% enthält. Verhalten wie das des Ca-Salzes (Kassner l. c.).

Metableiplumbat.

Pb_2O_3 oder $\overset{II}{Pb}\overset{IV}{Pb}O_3$ auch Bleisesquioxyd genannt.

Bildung. Nach Debray (C. r. **86.** 513) durch Erhitzen von PbO_2 auf 350° und muss damit aufgehört werden, sobald sich die erste Entwickelung von O verlangsamt; auch durch Einwirkung von Luft oder O auf PbO, noch besser auf $PbCO_3$ bei 350°. Grünlichbraunes Pulver, das durch Erhitzen an der Luft in Mennige übergeht. Durch NaClO wird aus Pb-Salzen angeblich ein rothgelbes Gemenge von $PbCl_2$ und Pb_2O_3 gefällt, das bei längerem Stehen, auch beim Erwärmen in Folge der Bildung von PbO_2 braun wird. Aus $Pb(NO_3)_2$ soll reines Pb_2O_3 durch Fällen mit KOH, Wiederauflösen des Bleihydroxyds in eben ausreichendem KOH und Zusatz von NaClO erhalten werden (Winkelblech, A. **21.** 21; Hausmann, A. **91.** 235); statt $Pb(NO_3)_2$ kann ebenso gut Bleiacetat benutzt werden. Der so erhaltene Niederschlag stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein zartes, rothgelbes, amorphes Pulver dar; hält stets H_2O zurück, das erst beim Trocknen in der Wärme über H_2SO_4 entweicht; gibt beim Glühen 96,53 PbO, 3,47 O. Durch unorganische Säuren wird es in PbO_2 und PbO-Salz zerlegt, durch organische Säuren zu PbO reduzirt (Winkelblech, J. pr. [1] **10.** 227). Nach Seidel (J. pr. [2] **20.** 200) bildet sich beim Vermischen von konz. alkalischer Lsg. von K_2PbO_3 und $Pb(OK)_2$ ein rother, körniger Niederschlag $Pb_2O_3, 3H_2O$, der von den von Hausmann und Winckelblech untersuchten Körpern verschieden ist; lösl. in HCl ohne Entwickelung von Cl; durch HNO_3, Essigsäure wird daraus PbO_2 abgeschieden; Oxalsäure wird zu CO_2 oxydirt; beim Kochen mit KOH geht zuerst PbO, erst nach längerer Zeit PbO_2 in Lsg. Das nach Winckelblech und Hausmann dargestellte Präparat ist nach Debray (l. c.) kein reines Pb_2O_3, sondern ein variables Gemenge von PbO und PbO_2, womit auch die ältere Angabe von Hausmann (l. c.) übereinstimmt, dass es an der Luft CO_2 anzieht, sowie dass es nach Schultze (Jenaer Zeitschr. **1.** 428) mit Na_2SO_3 $PbSO_3$ und $PbSO_4$ liefert.

Orthobleiplumbat.

$$Pb_3O_4 \text{ oder } Pb\begin{matrix}-O \\ -O\end{matrix}\!>\!Pb \\ \begin{matrix}-O \\ -O\end{matrix}\!>\!Pb$$

ist der Hauptbestandtheil der Mennige oder des Minium.

Geschichtliches. Wurde schon zu Plinius' Zeiten dargestellt; doch war es nach ihm nur Wenigen bekannt. Es wurde durch Erhitzen von Bleiweiss bereitet und diente besonders zur Verfälschung des Zinnobers (Kopp, Gesch. d. Chemie 4. 133).

Vorkommen. Findet sich in der Natur derb, auch in Pseudomorphosen nach Weissbleierz und Bleiglanz. Nöggerath (Z. D. geol. Ges. 6. 693) bezweifelt die Bildung der Mennige durch natürliche Prozesse, glaubt vielmehr, dass dasselbe durch Feuersetzen im Bergbaubetriebe der Alten oder auf ähnliche Weise entstanden sei.

Darstellung. Im Fabrikbetriebe wird in Flammöfen Pb, auch Bleiglätte unter stetem Umrühren durch 24 und mehr Stunden der Wirkung eines darüber streichenden Luftstromes ausgesetzt. Da Bleiglätte trotz Pulverns nicht so fein erhalten werden kann, dass die Umwandlung in Mennige vollständig wäre, so ist nach Dumas (A. ch. 49. 398) die Oxydation von Bleiweiss vorzuziehen. Nach Burton (D. 167. 361) erhält man ein zinnoberrothes Produkt von konstanter Zusammensetzung Pb_3O_4 durch Oxydation von PbO mit Salpeter in dunkler Rothglut nach: $6PbO + 2KNO_3 = 2Pb_3O_4 + 2KNO_2$.

Alle Handelssorten sind Gemenge von PbO und Pb_3O_4. Aus denselben erhält man das Oxyd Pb_3O_4, die sogen. Reinmennige, durch wiederholte Behandlung mit Lsg. von Bleiacetat (Dumas l. c.); mit kalter, sehr verd. Essigsäure (Berzelius, Dalton) gelingt die Entfernung des sämmtlichen PbO nicht, sondern es entsteht, bevor dies erreicht ist, stets schon PbO_2 (Dumas). Nach Löwe (D. 271. 472) gelingt die Reindarstellung von Pb_3O_4 durch Erwärmen mit einer Lsg. von $Pb(NO_3)_2$, durch welche nicht nur das freie PbO, sondern unter Abgabe von CO_2 auch die stets vorhandenen Karbonate des Pb als basisches Nitrat gelöst werden. Wenn die Mennige direkt aus Pb hergestellt war und in Folge dessen noch unoxydirtes Metall enthält, so geht auch dieses als $Pb(NO_2)_2$ in Lsg. Der Gehalt an PbO beträgt in besseren Handelssorten 16 bis 31%; der Gehalt reiner Mennige an PbO_2 25% (Houton-Laballardière, A. ch. 35. 96); 24,8 bis 25,8% (Phillips); 25,4 bis 25,7% (Löwe l. c.). An fremden Metallen sind natürlich alle in der Bleiglätte vorhandenen auch in der Mennige enthalten, nur aus reinem Pb-Metall direkt gemachte Mennige ist davon frei. Verfälschungen mit Fe_2O_3, rothem Bolus, Ziegelmehl sind öfters beobachtet.

Im Kleinen gelingt die Darstellung durch Oxydation von PbO mit KNO_3 oder $KClO_3$ in Schmelz-T., wobei zuerst PbO_2 und durch Zersetzung desselben in Dunkelrothglut Mennige entsteht, die durch

Auskochen mit KOH-haltigem H_2O noch gereinigt wird. Durch Kochen von PbO_2 mit wässeriger Lsg. von $Pb(OK)_2$ oder von PbO_2 (1 Thl.) mit $Pb(NO_3)_2$ (5 Thle.) und so viel KOH, als zur Lsg. erforderlich ist, entsteht ein Gemenge von Mennige mit wenig PbO_2, in dem durch Waschen mit einer Lsg. von Oxalsäure das PbO_2 zerlegt werden kann, ohne dass hierdurch die Mennige angegriffen wird. Die so erhaltene Mennige ist dunkler roth, wird beim Reiben mit H_2O lichter und soll gleiche Zusammensetzung haben (PbC_2O_4) (?) (Levol, A. ch. **75**. 108). Bildung von Pb_3O_4 erfolgt ferner durch längeres Erhitzen von PbO an der Luft auf 450° (Jacquelain, J. pr. **53**. 151); auch metallisches Pb gibt an feuchter Luft allmählich durch Oxydation Bleihydroxyd, daraus basisches Karbonat und schliesslich Mennige (Bonsdorff l. c.). Durch Fällen von K_2PbO_3 mit $Pb(OK)_2$-Lsg. erhielt Frémy (A. ch. [3] **12**. 499) einen gelben Niederschlag, der beim Erhitzen unter Abgabe von H_2O in rothes Pb_3O_4 überging.

Eigenschaften. Scharlachrothes, krystallin. Pulver; durch Erhitzen von $PbCO_3$ in einem Bade von geschmolzenem KNO_3 oder $NaNO_3$ auf 300° entstehen kleine, doppeltbrechende Prismen (Michel, Bl. soc. franç. Min. **13**. 56). Beim Erhitzen färbt es sich zuerst schöner roth, dann violett, zuletzt schwarz. SG. 8,62 (Karsten), 8,94 (Muschenbroeck), 9,082 (Herapath). In überschüssigem Eisessig löpl. (Berzelius); H_2O fällt aus der bei 40° dargestellten Lsg. PbO_2 (Jacquelain); das Gleiche erfolgt bei gewöhnlicher T. bei längerem Stehen, rasch beim Erhitzen; Alkalien sollen daraus Pb_2O_3 fällen (Jacquelain). Schönbein (J. pr. **74**. 325) erhielt so ein Gemenge von PbO und PbO_2, das KJ-Kleister bläut (Unterschied von Mennige). Beim Erhitzen zerfällt Mennige in gelbes PbO und O (Dumas l. c.). Wird durch oxydable Körper leicht reduzirt; H wirkt nach Müller (P. A. **136**. 51) bei 310 bis 315°, nach Wright und Luff (Soc. **33**. 1) bei 230°; Trockenes Cl zersetzt es vollständig unter Freiwerden von O in $PbCl_2$ (Weber, P. A. **112**. 619); Lsg. von Cl in H_2O, ebenso von Br, geben PbO_2 neben $PbCl_2$, resp. $PbBr_2$ (Löwig). Halogenwasserstoffsäuren zersetzen es entweder nach: $Pb_3O_4 + 4HCl = 2PbCl_2 + PbO_2 + 2H_2O$, oder bei mehr Säure nach: $Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$. Wässerige Lsg. von SO_2 wird durch Pb_3O_4 in $PbSO_4$ verwandelt; H_2SO_4 gibt $PbSO_4$ und O. NO_2 verhält sich wie SO_2; HNO_3 und andere Oxysäuren wie H_2SO_4. Kohle wirkt bei 330°, CO schon bei 200° ein (Wright und Luff). $SnCl_2$ gibt damit $PbCl_2$ und SnO_2 (Vogel, Kastn. **23**. 84). Die Konstitution des Oxydes Pb_3O_4 kann durch die oben gegebene Formel, die das neutrale Bleisalz der von $\overset{IV}{Pb}$ sich ableitenden Orthobleisäure darstellt, ausgedrückt werden (Kassner, A. P. **228**. 171). Ob ausser Pb_3O_4 nicht auch ein Oxyd Pb_4O_5, das ein basisches Salz der Orthobleisäure wäre, anzunehmen ist, bleibt unentschieden. Nach Dumas (A. ch. **49**. 398) werden beim Glühen von reiner Mennige 2,40% O entwickelt; für Pb_3O_4 berechnen sich nur 2,34%. Da Pb_3O_4 und Pb_4O_5 sich nur durch 0,64% entwickelbaren O unterscheiden, so sind hierüber Versuche nur von geringer Beweiskraft (vergl. Mulder, Scheikund. Onderzoek. 5. 410; Löwe, D. **271**. 472).

Bleilegirungen.

Ueber As-Verbindungen des Pb siehe oben.

Blei-Antimon. Beim Zusammenschmelzen von Pb und Sb erfolgt gewöhnlich Vergrösserung des Vol. (Matthiessen, P. A. **120**. 21); nach Riche (C. r. **55**. 143) auch Kontraktion, die bei Pb_5Sb ein Maximum erreicht; der S. liegt bei ca. 355° (de Jussieu, A. ch. [5] **18**. 138). Alle Legirungen sind krystallin.; PbSb erstarrt in grossen schuppigen Kryst.; die übrigen in sehr feinen Kryst.; Pb_2Sb blätterig (Fournet); in geschmolzenem Pb lösen sie sich, bei raschem Abkühlen kryst. sie daraus in rhombischen Kryst.; durch langandauerndes Erhitzen zerlegen sie sich in Sb-reichere Legirungen und Pb, wobei oft Ueberschmelzung zu beobachten ist (de Jussieu l. c.). Das SG. beträgt nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] **18**. 354) für

Pb_5Sb	10,556	Pb_2Sb	9,723	$PbSb_3$	7,830
Pb_4Sb	10,387	PbSb	8,953	$PbSb_4$	7,525
Pb_3Sb	10,136	$PbSb_2$	8,330	$PbSb_5$	7,432

unter Benutzung von Pb mit SG. 11,364 und Sb mit SG. 6,641 nach Riche (l. c.).

Pb_7Sb	10,802	Pb_4Sb	10,455	PbSb	8,999
$Pb_{13}Sb_2$	10,764	Pb_7Sb_2	10,344	$PbSb_2$	8,233
Pb_6Sb	10,722	Pb_3Sb	10,211	$PbSb_4$	7,622
$Pb_{11}Sb_2$	10,673	Pb_5Sb_2	10,040	$PbSb_6$	7,361
Pb_5Sb	10,615	Pb_2Sb	9,817	$PbSb_8$	7,214
Pb_9Sb_2	10,541	Pb_3Sb_2	9,502		

für Pb mit SG. 11,376 bei 14° und Sb mit SG. 6,713 bei 14° nach Matthiessen (l. c.)

$Pb_{25}Sb$	11,194	bei	20,5°		Pb_2Sb	9,811	bei	14,3°
$Pb_{10}Sb$	10,930	„	19,9		PbSb	8,989	„	11,7
Pb_5Sb	10,586	„	19,3		$PbSb_2$	8,201	„	13,7
Pb_3Sb	10,144	„	15,4					

Beim Erhitzen bis Rothglut verlieren sie kein Sb (de Jussieu l. c.); in Weissglut verliert Pb_2Sb kein, PbSb wenig, $PbSb_2$ mehr, $PbSb_6$ sehr viel Sb (Fournet).

Legirungen mit 0,5, 1, 2, 5, 10 und 20% Sb entwickeln bei gewöhnlicher T. in reiner konz. HCl SbH_3-haltigen H, die Sb-reicheren mehr als die Sb-ärmeren, daneben bildet sich $PbCl_2$; bei längerer Einwirkung der HCl vergrössert sich das Vol. der Legirung, weiterhin erfolgt Zerfall in mehrere Stücke (v. d. Planitz, B. **1874**. 1664).

Das Letternmetall besteht aus 83 Pb und 17 Sb, hat SG. 10,08; auch aus 77,9 Pb und 21,88 Sb bei SG. 9,54 (Moser, A. W. **1849**. 2. Abth. 85). Eine Legirung von 3 Thln. Pb und 1 Thl. Sb ist duktil, aber hart; eine solche von gleichen Thln. Pb und Sb ist spröde, blätterig.

Blei-Wismuth. Die Vereinigung erfolgt in jedem Verhältnisse unter Kontraktion; die grösste Kontraktion zeigt Pb_3Bi_2 (Riche, C. r. **55.** 143). Der S. für Pb_3Bi_2 ist 163 bis 171° (Döbereiner, Schw. **42.** 182); der Erstarrungspunkt für Pb_3Bi_4 129° (Rudberg, P. A. **71.** **460**), 125° (Mazzotto, P. A. [2] Beibl. **11.** 231); der S. für Pb_3Bi_4 127° (Mazzotto); der Erstarrungspunkt für PbBi 146°, für $PbBi_2$ 143° (Rudberg); S. für $PbBi_2$ 134,3° (Thomsen, J. **1847/48.** 1040); für Pb_3Bi_8 125,3° (Rudberg), für $PbBi_3$ 122,4° (Person, C. r. **25.** 444), für $PbBi_4$ 128,2° (Thomson).

Für eine Legirung von 44,42 Pb und 55,58 Bi fand Guthrie (Phil. Mag. [5] **17.** 462) S. 122,7°; dieselbe ist eutektisch, d. h. sie schmilzt niedriger als ihre Bestandtheile.

Bei geringem Gehalte an Bi bleibt Pb dehnbar, wird aber zäher; Pb_3Bi_2 ist grauweiss krystallin.; durch H_2O leicht angreifbar (Riche); PbBi ist spröde, blätterig, in der Farbe dem Bi ähnlich (Muschenbroek), hellbleigrau (Marx, Schw. **58.** 463); $PbBi_2$ ist krystallin., weiss, spröde (Thomson); $PbBi_3$ von blätterigem Bruche (Marx); $PbBi_4$ weiss und spröde (Thomson); $PbBi_8$ blätterig, von der Farbe des Sb (Marx).

Das SG. der Legirungen wurde bei SG. des Pb 11,376 bei 14°, des Bi 9,823 bei 12° von Matthiessen und Carty (P. A. **110.** 21) gefunden zu

$Pb_{50}Bi$	11,331	bei 23,0°		$PbBi_8$	10,048	bei 10,7°
$Pb_{12}Bi$	11,280	„ 22,5		$PbBi_{12}$	9,973	„ 15,0
Pb_5Bi	11,196	„ 20,2		$PbBi_{16}$	9,934	„ 21,1
Pb_4Bi	11,188	„ 20,8		$PbBi_{20}$	9,893	„ 19,5
Pb_3Bi	11,161	„ 14,8		$PbBi_{24}$	9,887	„ 20,6
Pb_2Bi	11,141	„ 12,7		$PbBi_{40}$	9,850	„ 21,3
PbBi	10,956	„ 14,9		$PbBi_{48}$	9,845	„ 21,6
$PbBi_2$	10,538	„ 14,0		$PbBi_{60}$	9,844	„ 21,7
$PbBi_4$	10,235	„ 12,5				

Blei-Zinn. Die Vereinigung erfolgt in jedem Verhältnisse; die Legirungen sind härter, zäher, haben niedrigeren S. als die beiden Metalle. Die S., resp. die Erstarrungspunkte für eine Reihe von Legirungen sind nach Bestimmungen von Kupffer (Kastn. **8.** 331), Thomson (J. **1847/48.** 1040), Pohl (A. W. **1850.** 2. Abth. 402), Bolley (D. **162.** 217) und Rudberg (P. A. **71.** 460) in folgender Tabelle zusammengefasst:

	Pb_4Sn	Pb_3Sn	Pb_2Sn	Pb_3Sn_2	Pb_4Sn_3	PbSn	Pb_5Sn_7
Kupffer	—	239°	—	—	—	241°	—
Thomson	—	—	—	—	—	182,2	—
Pohl	—	—	—	—	236°	—	184,5°
Bolley	292°	283	270°	246°	—	235	—
Rudberg	—	E. 280	E. 270	—	—	E. 240	—

	Pb_2Sn_3	$PbSn_2$	$PbSn_3$	$PbSn_4$	$PbSn_5$	$PbSn_6$	$PbSn_{12}$
Kupffer	—	196°	189°	189°	194°	—	—
Thomson	—	182,8	182,8	190	—	—	—
Pohl	—	—	—	—	—	—	—
Bolley	210°	197	181	187	—	—	—
Rudberg	—	E. 200	E. 187	E. 190	—	E. 200°	E. 187°

Nach Spring (Bl. de l'acad. Belg. [3] **11.** 355) **erstarren die** Legirungen Pb_5Sn, Pb_4Sn u. s. w. bis $PbSn_3$ alle ziemlich **gleichmässig** zwischen 175 und 179°; $PbSn_4$ bei 183°; für $PbSn_3$ **findet Mazzotto** (P. A. [2] Beibl. **11.** 231) S. 182°. E. 180°.

Dullo (Deutsche illustr. Gew.-Ztg. **1865.** Nr. 21) **fand die S. von** Gemischen von 207 Pb und 194 Sn zu 180°, von 207 Pb und 291 Sn zu 180°, von 140 Pb und 155 Sn zu 190°, von 200 Pb und 185 Sn zu 200°, von 200 Pb und 180 Sn zu 210°, von 240 Pb und 150 Sn zu 220°.

Die SG. von Pb-Sn-Legirungen sind nach Kupffer (l. c.), Regnault (A. ch. **76.** 136), Thomson (l. c.), Crookewitt (Specim. chim. de conjunct. chim. metall. Amstelodami 1848; J. **1847/48.** 394), Pohl (l. c.), Bolley (l. c.), Riche (C. r. **55.** 143), **Matthiessen** (P. A. **110.** 21) in folgender Tabelle vereinigt:

	Pb_4Sn	Pb_3Sn	Pb_2Sn	Pb_3Sn_2	Pb_4Sn_3	PbSn	Pb_5Sn_7	Pb_2Sn_3
Kupffer . . .	11,555	10,387	10,078	—	—	9,426	—	—
Regnault . .	—	—	—	—	—	9,387	—	—
Thomson . .	—	—	—	—	—	9,288	—	—
Crookewitt . .	—	—	9,966	—	—	9,394	—	—
Pohl	—	—	—	—	9,640	—	9,277	—
Riche	—	10,491	10,110	—	—	9,451	—	9,406
Matthiessen .	10,590	—	10,080	—	—	9,460	—	—
Bolley . . .	10,596	10,331	10,052	9,797	—	9,433	—	9,038

	$PbSn_2$	Pb_2Sn_5	$PbSn_3$	Pb_2Sn_7	$PbSn_4$	$PbSn_5$	$PbSn_6$
Kupffer	8,745	—	8,391	—	8,173	8,028	7,921
Regnault	8,777	—	—	—	—	—	—
Thomson	8,688	—	8,594	—	7,850	—	—
Crookewitt . . .	—	—	9,025	—	—	—	—
Pohl	—	—	—	—	—	—	—
Riche	8,766	8,565	8,414	8,291	8,195	8,046	—
Matthiessen . . .	8,779	—	—	—	8,188	—	7,927
Bolley	8,726	—	8,409	—	8,235	—	—

Die Zusammensetzung der Pb-Sn-Legirungen kann aus dem SG. gefolgert werden, da für jedes Prozent Pb das Gewicht einer 100 g schweren Legirung um 0,05 g zunehmen muss; der Sn-Gehalt berechnet sich aus dem SG. meist um 0,1 bis 1,6% zu hoch (Kleinstuck, A. P. **227.** 628).

Nach Riche (l. c.) ergibt sich für die Legirung $PbSn_3$ das ximum der Kontraktion, und wird diese als eine wahre Verbindung esehen. Mazzotto (l. c.) findet für dieselbe die Schmelzwärme zu 29, berechnet 10,54; die T. der molekularen Umlagerung beim Er- men, wie beim Abkühlen zu 150°. Der Leitungswiderstand der- en zeigt in der Nähe des Erstarrungspunktes nur eine Abstufung iny und Clackson, P. A. [2] Beibl. 11. 721). Vicentini und odei (Acad. dei Lincei Rend. [4] 3. 235), auch Wiedemann 1883. 50) halten die Legirung PbSn nach den Beobachtungen über Ausdehnung im flüss. Zustande für ein Gemenge einer bestimmten mischen Verbindung mit Pb, das bis 252° suspendirt bleibt, in erer T. sich allmählich auflöst. Die Legirung Pb_3Sn zeigt nach iny und Clackson (l. c.) in der Nähe des Erstarrungspunktes i Abstufungen im Leitungswiderstande. Nach von Spring (l. c.) nachten Beobachtungen über die spez. Wärme von Legirungen von is 6 At. Pb mit 1 bis 6 At. Sn ergibt sich, dass die beiden Metalle unter Abkühlung mischen, was möglicher Weise durch den Zerfall sserer Mol. in kleinere und Verbrauch von Wärme zu dieser Arbeit lärt werden kann.

Gegen saure Flüss., wie Wein, Limonade, Essig, auch Lsg. von Cl sind Pb-Sn-Legirungen nicht ganz unempfindlich; Fordos (C. r. 678) beobachtete unter solchen Umständen aus einer Legirung von Pb und 90 Sn Auflösung von Pb; Knapp (D. 220. 446) fand die -reicheren Legirungen widerstandsfähiger, R. Weber (D. 232. 153,) dagegen die Sn-reicheren. Nach Weber ändert auch ein Gehalt 4% Sb nichts im Verhalten der Legirungen, die bei einem Gehalte 10% Pb für gefahrlos, bei 20 bis 25% Pb-Gehalt für unbedingt undheitsschädlich erklärt werden. Technische Verwendung finden gende Legirungen: 32 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb vierstempeliges nn; 5 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb dreistempeliges Zinn; 4 Thle. auf 1 Thl. Pb fünfpfündiges Zinn; 3 Thle. Sn auf 1 Thl. Pb erpfündiges Zinn; 63 Thle. Sn auf 37 Thle. Pb Sickerloth; hle. Sn auf 1 Thl. Pb dreipfündiges, auch zweistempeliges nn, das schwache Schnellloth der Klempner; 1 Thl. Sn auf hl. Pb zweipfündiges Zinn, gewöhnliches Schnellloth; 1 Thl. Sn 2 Thle. Pb, starkes Schnellloth. Im Deutschen Reich dürfen Blei- nlegirungen zu Geschirren, Maassen etc. höchstens 10%, zu Ge- irren und Geräthen für bestimmte Zwecke höchstens 1% Pb enthalten.

Blei-Antimon-Zinn. Wird als Letternmetall und zu Zeugdruck- men benutzt; ersteres enthält nach Varrentrapp (D. 175. 38):

Pb	55,0%	61,3%	69,2%
Sb	22,7 „	18,8 „	19,5 „
Sn	22,1 „	20,2 „	9,1 „

einer zu letzterem Zwecke benutzten Legirung aus Gent fand scher (J. pr. 55. 192) 37,44 Pb, 15,75 Sb, 46,81 Sn. Die sogen. warze Oxydation des Letternmetalles beruht auf der Bildung einer -Zn-Legirung, die sich oberflächlich als schwarze Schicht abscheidet; Zn, aus dem unreinen Pb stammend, legirt sich leichter mit Sb mit Pb und wird desshalb vom zugesetzten Sb dem Pb entzogen ohlmann, Ch. Z. 16. 1560).

Blei-Wismuth-Zinn. 1. Rose'sches Metall besteht aus 1 Thl. Pb, 2 Thln. Bi, 1 Thl. Sn; S. 93,75° (Ermann, P. A. **20.** 283); SG. 8,906 bei 10° (Kopp, A. **93.** 129); beim Erstarren dehnt es sich nicht aus, wohl aber unter dem Erstarrungspunkte; eine mit der geschmolzenen Legirung gefüllte Glasröhre wird, wenn nahezu völlige Abkühlung eintritt, der Länge nach zerrissen (Marx, Schw. **58.** 468); nach Ermann (P. A. **9.** 557) findet von 0 bis 44° Ausdehnung, von 44 bis 69° Kontraktion, von da ab wieder Ausdehnung statt. Nach Kopp nimmt das Vol. von 0 bis 59° von 1 bis 1,0027 zu; bei 82° ist es wieder 1; bei 95° vor dem S. 0,9947; dehnt sich beim Schmelzen zwischen 95 und 98° wieder auf 1,0101 aus. Durch Ersatz des Pb durch Cd wird der S. nur wenig verändert (v. Hauer, J. pr. **94.** 436). — 2. Newton's und D'Arcet's Legirung besteht aus 5 Thln. Pb, 8 Thln. Bi, 3 Thln. Sn; S. 91,6°. — 3. Lichtenberg's Legirung aus 2 Thln. Pb, 5 Thln. Bi, 3 Thln. Sn, hat S. 91,6°. — 4. Eine Legirung von $Pb_3Bi_4Sn_3$, entsprechend 312 Pb, 426 Bi, 177 Sn, hat S. 99° (Döbereiner). $PbBi_2Sn_2$ hat S. 95°, SG. 9,253 bei 20° (Regnault, A. ch. [3] **1.** 137); S. 145° (Person, C. r. **23.** 162). $PbBi_3Sn$ hat S. 96°, kühlt sich nach dem Festwerden ohne Vol.-Veränderung bis 57° ab, dehnt sich sodann aus, wie Rose's Metall (Person, C. r. **25.** 444). $PbBi_2Sn$, unter 100° schmelzbar, liefert beim Erkalten ziemlich deutliche Kryst. (Löbell. J. pr. **26.** 511). $PbBiSn_2$ hat S. 120°, SG. 9,194 bei 11° (Regnault). Eine Legirung von 50 Thln. Schnellloth, $PbSn_3$, und 50 Thln. Bi hat S. 92 bis 93° (v. Hauer l. c.). Die Legirung von 4 Thln. Pb, 8 Thln. Bi, 2 Thln. Sn schmilzt bei ca. 70° (Sill. [2] **30.** 272). 13 Thle. Pb. 6 Thle. Bi, 3 Thle. Sn schmelzen ungefähr wie Rose's Metall; die Legirung ist bedeutend härter, nicht so brüchig wie dieses (Bibra, Polyt. Cbl. **1857.** 888). 31,15 Pb, 57,23 Bi, 10,15 Sn ist nach Lenssen (J. pr. **85.** 98) die Zusammensetzung einer leichtflüss. Legirung für Zeugdruckformen. Das Wismuthloth besteht aus 1 bis 4 Thln. Pb, 1 Thl. Bi, 1 bis 4 Thln. Sn. Das Metall zum Abklatschen der Perrotinedruckform enthält die drei Metalle zu gleichen Theilen.

Alle Mischungen von Pb, Bi, Sn zeigen einen fixen Erstarrungspunkt von 98°, ausserdem zwei höhere veränderliche; die Mengenverhältnisse der Metalle sind dabei ohne Einfluss (Rudberg). Die S. und Erstarrungspunkte verschiedener Legirungen von Pb, Bi, Sn sind nach Dullo (Deutsche illustr. Gew.-Ztg. **1865.** Nr. 21) für

Pb	Bi	Sn	S.	E.
120 Thle.	120 Thle.	140 Thle.	130°	112°
145 „	100 „	145 „	140	129
150 „	75 „	150 „	150	135
150 „	50 „	150 „	160	150
170 „	35 „	180 „	170	163
210 „	30 „	190 „	180	165

Blei-Antimon-Wismuth-Zinn. Queens Metall besteht aus 9 Thln. Pb, 1 Thl. Sb, 1 Thl. Bi, 1 Thl. Sn; das Metall zum Abklatschen von Perrotinedruckformen aus 48 Pb, 10,5 Sb, 9 Bi, 32,5 Sn (Bolley, D. **129.** 438).

Blei-Kalium. Beim S. des Pb vereinigt sich 1 Thl. K mit 4 Thln. Pb zu einer leicht schmelzbaren, spröden Legirung von feinkörnigem Bruche, die durch H_2O, noch mehr durch verd. Säuren heftig angegriffen wird (Gay-Lussac und Thénard). Durch Reduktion von PbO mit Weinsteinkohle entsteht gleichfalls eine durch H_2O zersetzliche Legirung von grauer Farbe, spröde, von faseriger Textur (Serullas, A. ch. **21.** 200). Vauquelin (Schw. **21.** 222) konnte Einwirkung von H_2O auf dieselbe nicht beobachten.

Blei-Natrium. 4 Thle. Pb geben beim S. unter Wärmeentwickelung mit 1 Thl. Na eine bleigraue, wenig dehnbare, feinkörnige Legirung vom S. des Pb, oxydabel an der Luft, von H_2O mässig, stärker von Säuren angreifbar; die Legirung von 3 Thln. Pb und 1 Thl. Na ist spröde, noch leichter oxydirbar (Gay-Lussac und Thénard). Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhielten Greene und Wahl (Ch. N. **62.** 314) brüchige, krystallin. Legirungen, die mit zunehmendem Gehalte an Na das H_2O um so heftiger zersetzen; die SG. wurden gefunden für: Pb_2Na_2 mit 10% Na zu 6,91, berechnet 5,6; $PbNa_2$ mit 19,5% Na zu 4,61, berechnet 3,7; $PbNa_4$ mit 31,7% Na zu 3,81, berechnet 2,7. Die letzte hat grünliche Farbe, schwärzt sich sofort an der Luft.

Blei-Calcium. Durch Einwirkung von Bleinatrium auf in Rothglut geschmolzenes $CaCl_2$ erhielt Caron (C. r. **48.** 440) eine krystallin. Legirung, die 81,10 Pb, 17,10 Ca, 0,32 Na, 0,52 Si und Sn, 0,38 Mg enthielt, starkes Erhitzen im Kohlentiegel ohne Veränderung vertrug, H_2O lebhaft zersetzte.

Blei-Magnesium. Die Legirungen der beiden Metalle sind krystallin., sehr spröde (Parkinson, Soc. [2] **5.** 117).

Blei-Zink. Pb vereinigt sich leicht mit Zn, wird dadurch härter, verliert aber seine Dehnbarkeit nicht; nach Reich (J. pr. **78.** 328) werden nur 1,5% Zn, nach Matthiessen und v. Bose (Proc. R. Soc. **11.** 430) 1,6% Zn aufgenommen. Durch Erhitzen von Pb mit mehr Zn auf Weissglut im Kohlentiegel wird alles Zn verflüchtigt (Fournet); beim Giessen eines Gemisches beider Metalle scheidet sich auch bei raschem Erkalten nahezu alles Pb getrennt ab; etwas Zn bleibt darin enthalten, wodurch das Pb härter und zäher als reines Pb wird.

Blei-Zinn-Zink. Die Legirung Pb_2Sn_9Zn zeigt nur einen Erstarrungspunkt, alle anderen haben zwei weitere, höher gelegene; nach A. und L. Svanberg (P. A. **26.** 280) liegen dieselben bei

Pb	Sn	Zn	E. 1	E. 2	E. 3
2	11	3	168°	—	182°
1	6	1	168	171°	204
1	8	1	168	178	183
2	9	1	168	—	—
2	12	1	168	—	178
3	12	1	168	172	—
4	18	1	168	172	178
6	21	1	168	—	175
10	33	1	168	—	178

Vergl. hierüber Rudberg (P. A. **71**. 460). Technische Eigenschaften der Legirungen siehe bei Guettier (Monit. industr. **1848**. 1255 bis 1258, 1261 bis 1268) und Slater (Ch. Gaz. **1858**. 296).

Blei-Cadmium. Die Legirungen sind sehr dehnbar (Wood, Ch. N. 6. 135).

Blei-Wismuth-Cadmium. Die Legirung von 6 Thln. Pb, 7 Thln. Bi, 1 Thl. Cd schmilzt bei ca. 82° (Wood, D. **164**. 108), bei 88° (v. Hauer, J. pr. **164**. 436); ist die leichtest schmelzbare, aus drei Schwermetallen bestehende; Farbe wie Pt, lebhaft metallglänzend, hämmerbar, Härte wie Bi. $Pb_7Bi_8Cd_2$ hat SG. 10,732, S. 95°; Pb_3Bi_4Cd hat SG. 10,563, S. 89,5° (v. Hauer l. c.).

Blei-Zinn-Cadmium. Die Legirung von 1 Thl. Pb, 2 Thln. Sn, 1 Thl. Cd ist leicht schmelzbar, zähe, hämmerbar (Wood, Franklin Journ. **40**. 125).

Blei-Wismuth-Zinn-Cadmium. Zur Darstellung werden Pb, Sn, Cd, zuletzt Bi in einen mässig erh. Tiegel eingetragen. 1. 8 Thle. Pb, 15 Thle. Bi, 4 Thle. Sn, 3 Thle. Cd geben eine silberweisse Legirung (Wood's Metall), die gut polirbar, an trockener Luft haltbar ist; SG. 9,4; erweicht bei 55 bis 60°, ist etwas über 60° flüss. (Lipowitz, D. **158**. 376); S. bei 65,5° (Wood, Sill. [2] **30**. 271), bei 70° (v. Hauer l. c.); dehnt sich beim Erkalten etwas aus. — 2. 4 Thle. Pb, 7 bis 8 Thle. Bi, 2 Thle. Sn, 1 bis 2 Thle. Cd haben S. 65,5 bis 71° (Wood l. c.). — 3. 2 Thle. Pb, 4 Thle. Bi, 1 Thl. Sn, 1 Thl. Cd; S. nahe bei 65,5° (Wood, D. **164**. 108). — 4. 11 Thle. Pb, 16 Thle. Bi, 3 Thle. Sn, 2 Thle. Cd; S. 76,5° (v. Hauer l. c.). — 5. $PbBi_2SnCd$, SG. 9,765; S. 68,5°. $Pb_2Bi_4Sn_2Cd$, SG. 9,784; S. 68,5°. $Pb_4Bi_8Sn_4Cd_3$, SG. 9,725; S. 67,5°. $Pb_5Bi_{10}Sn_5Cd_4$, SG. 9,685; S. 65,5° (v. Hauer l. c.). Durch Zusatz von 8 bis 10% Cd zur Rose'schen Legirung sinkt der S. von 93,75 auf 75° (v. Hauer l. c.). Eine Legirung von 19,36 Pb, 47,38 Bi, 19,97 Sn, 13,29 Cd, von Guthrie (Phil. Mag. [5] **17**. 462) als tetraeutektisch bezeichnet, ist stahlgrau, sehr politurfähig.

v. Sommaruga.

Thallium.

Tl; AG. 203,70; MG. entsprechend Tl_2; W. 1 und 3.

Geschichtliches. Wurde von Crookes 1861 durch Spectral-
yse im Se-Schlamme der H_2SO_4-Fabrik zu Tilkerode am Harz
leckt; Lamy erkannte 1862 das neue Element als Metall; Crookes
ihm wegen seiner grünen Flammenreaktion und ebenso gefärbten
ctrallinie den Namen Thallium, von θάλλος = grüner Zweig. Die
eiten von Crookes finden sich in Ch. N. 3. 193, 303; Proc. R. Soc.
150; Ch. N. 7. 290; 8. 159, 195, 219, 231, 243, 255, 279; Soc.
2. 112; diejenigen von Lamy in C. r. 54. 1255; De l'éxistence
ı nouveau métal le Thallium (Lille 1862); A. ch. [3] 67. 385; l. c.
5. 410; Bl. [2] 11. 210.

Vorkommen. Das einzige Mineral, in dem Tl in grösserer Menge
kommt, ist der Crookesit von Skrikerum in Smaland, Schweden; er
ıält neben Se, Cu, Ag 16,27 bis 18,55% Tl (Nordenskjöld,
Vet. Akad. Handl. 1866. Nr. 10; auch A. 144. 127). Tl scheint
verbreiteter zu sein, als gewöhnlich angenommen wird, wird aber
ht übersehen, weil es bei der Analyse in Oxydverbindungen über-
ührt wird (Phipson, C. r. 78. 563). Spuren von Tl finden sich
vielen Cu-haltigen Eisenkiesen (Crookes); im Eisenkiese von ver-
iedenen Fundorten Frankreichs, von Spanien, Bolivia (Lamy), Meggen
Siegener Lande, wahrscheinlich als Tl_2S (Carstanjen, J. pr. 102.
129); im Nauheimer Salze, dem von Orb und von Dürrenberg als
l (Böttger, J. pr. 89. 378; 90. 22, 145, 151); in den Stassfurter
zen (Hammerbacher, J. 1875. 192); in den Salzen von Kalusz
Galizien, in denen es stets der Begleiter des K ist (Schramm,
219. 374).

Im Lepidolith von Rozna in Mähren und im Glimmer von Zinn-
d finden sich 0,006% Tl (Schrötter, A. W. 48. 2. Abth. 734).
Hüttenprodukten, wie dem Röstflugstaube von Kiesen sind etwas
ssere Mengen enthalten; in dem von Theux 0,5 bis 0,75% (Böttger),
Meggen bis zu 3,5% (Carstanjen), von Ruhrort, der 1% rohes
l gibt (Gunning, J. 1868. 370). Aus spanischen Kiesen gewonnener
ıschwefel enthält bis 0,29% (Crookes); der S von Lipari, sowie
che aus Kiesen dargestellte H_2SO_4 (Böttger), auch mit solcher

bereitete HCl (Crookes) sind Tl-haltig. Ueber den Tl-Gehalt in einigen Erzen und Hüttenprodukten des Harzes siehe Streng (B. H. Z. 1865. Nr. 23); in einer Lauge vom $ZnSO_4$-Werke zu Goslar fand Bunsen (A. 133. 108) 0,05%. Nachgewiesen ferner in käuflichem Bi (Herapath, Pharm. J. Trans. 4. 302); in käuflichem Te (Werther, J. pr. 89. 189); in manchen Sorten CdS (Crookes), im käuflichen Uranylhydroxyd $Ur_2O_2(OH)_2$ (Zimmermann, A. 232. 273).

Darstellung. 1. Aus Kiesen. Dieselben werden feingepulvert mit HCl unter gelegentlichem Zusatze von HNO_3 gelöst, die filtr. Lsg. wird unter Zusatz von H_2SO_4 bis zum Verjagen der freien Säure eingedampft, die konz. Lsg. mit H_2O stark verd. und filtr.; durch Zusatz von Na_2CO_3 bis zur alkalischen Reaktion und von KCN im Ueberschuss werden Pb und Bi gefällt; aus dem Filtr. werden durch H_2S Tl, Cd und Hg gefällt, worauf man das Tl_2S mit verd. H_2SO_4 von CdS und HgS trennt; aus der Lsg. von Tl_2SO_4 wird Tl mit Zn abgeschieden (Crookes).

Bei der Dest. der in nussgrosse Stücke zerschlagenen Kiese aus eisernen Retorten gehen S und Sulfide von Cu, Tl und Fe über; aus dem festgewordenen Destillate wird durch Behandlung mit NaOH das Gemenge der Sulfide abgeschieden, durch Lösen desselben in H_2SO_4 und HNO_3, Fällen mit HCl und Na_2SO_3 unlösl. TlCl erhalten; der im Filtr. noch vorhandene Rest von Tl kann durch KJ mit Cu_2J_2 gemischt abgeschieden werden. Zur Trennung werden die Jodüre mit $(NH_4)_2S$ in Sulfide verwandelt, diese in H_2SO_4 und HNO_3 gelöst, nach dem Verjagen des Säureüberschusses durch Zusatz von KCN die Doppelcyanide gewonnen, von denen durch $(NH_4)_2S$ nur Tl_2S gefällt wird. Das so erhaltene Tl_2S wird in Sulfat übergeführt, mit dem aus TlCl erhaltenen Sulfate vereinigt, und schliesslich das Metall durch den galvanischen Strom abgeschieden (Crookes).

2. Aus Bleikammerschlamm. Derselbe wird mit PbO oder CaO neutralisirt, mehrmals mit der fünffachen Menge heissen H_2O ausgewaschen; die Waschwässer geben, auf ein kleines Vol. eingedampft, nach dem Erkalten mit HCl eine Fällung von TlCl, das durch konz. H_2SO_4 in der Wärme in $HTlSO_4$ verwandelt wird. Von darin noch enthaltenen kleinen Mengen von Pb, Hg und Ag wird durch Fällen mit H_2S getrennt; das Filtr. wird zur Krystallisation gebracht, das reine Tl_2SO_4 durch Zn oder den Strom zersetzt (Lamy).

Der Schlamm wird mit der vier- bis sechsfachen Menge H_2O ausgekocht, das Filtr. mit festem Na_2CO_3 stark alkalisch gemacht und gekocht, bis der entstehende Niederschlag schwarz geworden ist; mässig konz. Lsg. von Oxalsäure nimmt aus ihm Tl auf, das durch Zusatz von KCN und Einleiten von H_2S als reines Tl_2S erhalten wird; das Filtr. von dem erwähnten schwarzen Niederschlage gibt mit KCN und H_2S behandelt ebenfalls Tl_2S, das mit dem anderen Theil vereinigt in Sulfat verwandelt wird, worauf Fällung der kalten Lsg. mit Zn metallisches Tl liefert (Böttger l. c.).

3. Aus Flugstaub. Flugstaub kann wie Kammerschlamm verarbeitet werden, dabei ist Neutralisation mit CaO oder PbO entbehrlich (Crookes). — Die Darstellung erfolgt durch Auskochen mit dem vierfachen Gewichte H_2O, Fällen des gelösten Tl mit Zn, Lösen des gefällten Tl in verd. H_2SO_4 unter Zusatz von etwas HNO_3, Eindampfen zur Trockne

und Fällen der säurefreien Lsg. mit Zn (Böttger l. c.). Der wässerige Auszug des Flugstaubes gibt, in Siedhitze mit Na_2CO_3 übersättigt, mit $Na_2S_2O_3$ einen Niederschlag, der abfiltr. wird; das im Filtr. vorhandene Tl wird mit H_2S gefällt, das Tl_2S wie oben auf Tl_2SO_4 und Tl-Metall weiter verarbeitet (Böttger). — Durch wiederholtes Auskochen mit Na_2CO_3 wird Tl_2CO_3 in Lsg. gebracht, daraus mit $(NH_4)_2S$ Tl_2S gefällt, dieses in verd. H_2SO_4 und HNO_3 gelöst; aus dem durch Kryst. gereinigten Tl_2SO_4 wird mit NH_3 und KJ TlJ gefällt und dieses nach dem Trocknen mit KCN zusammengeschmolzen (Werther, J. pr. **91**. 385; **92**. 128, 351, 358). — Flugstaub wird wiederholt mit reinem H_2O (Carstanjen) oder mit etwas H_2SO_4-haltigem H_2O ausgekocht, aus dem Filtr. entweder sofort oder nach dem Erkalten (Carstanjen) mit HCl unter tüchtigem Umschütteln TlCl gefällt, das in Sulfat verwandelt und durch den Strom zersetzt wird; die vollständige Abscheidung erfordert einige Tage; das Metall wird bei Luftabschluss gewaschen, zwischen Papier gepresst, getrocknet und mit KCN geschmolzen (Wöhler, A. **142**. 263). Wird Tl durch Zn gefällt, so ist dasselbe durch Kneten in eine feste Masse zu verwandeln, die auf dem Amboss mit dem Hammer in dichte Würfel geschlagen wird; es wird ohne Flussmittel im Porzellantiegel geschmolzen und in Stangen gegossen, wobei durch die sich bildende kleine Menge von Tl_2O etwa vorhandene fremde Metalle vollständig entfernt werden (Carstanjen l. c.). Um thunlichst reines TlCl zu erhalten, wird nach Schaffner (A. W. 63. 2. Abth. 176) Flugstaub, der reich an As_4O_6 und $FeSO_4$ ist, daneben kleine Mengen Sb, Ag und Tl_2SO_4 enthält, durch Auskochen mit H_2SO_4, Fällen von TlCl mit HCl aufgearbeitet, das zuerst erhaltene Chlorür neuerlich in Sulfat verwandelt, aus diesem wieder Chlorür gefällt u. s. w. Nach mehrmaliger Fällung des TlCl wird wieder Sulfat daraus gemacht, dieses durch Zn gefällt, das Metall im Fe- oder Porzellantiegel geschmolzen, in Papierformen gegossen und das Metall unter ausgekochtem H_2O aufbewahrt.

Um von vornherein thunlichst fremde Metalle ungelöst zu lassen, behandelt Gunning (Z. **1868**. 370) den Flugstaub mit Knochenasche und H_2SO_4, somit mit H_3PO_4, in der Wärme, fällt nach zweimaligem Ausziehen die vereinigten Filtr. mit HCl, und aus dem Filtr. von TlCl die noch in Lsg. befindlichen kleinen Mengen von TlCl und Tl_2O_3-Salzen unter Zusatz von Na_2CO_3 und Na_2SO_3 mit KJ. Das aus Flugstaub dargestellte rohe TlCl enthält stets As als $Tl_2As_2O_8$, Thalliarseniat, und gibt mit H_2S einen rothgelben, schon von Böttger (A. **128**. 250) beobachteten, irrthümlich für ein höheres Sulfid gehaltenen Niederschlag. Wird rohes TlCl in eine Lsg. von Na_2CO_3 eingetragen und in dieselbe unter Erhaltung der alkalischen Reaktion Cl eingeleitet, so fällt schwarzes Tl_2O_3, das nach dem Waschen mit H_2O durch SO_2 in Tl_2SO_4 übergeführt wird; aus dem kryst. Sulfat wird dann reines Metall erhalten.

Die Reduktion von TlCl mit Na_2CO_3 und Kohle, am besten Kienruss, erfolgt schon bei mässiger Rothglut, ist aber in Folge der Leichtflüchtigkeit des Metalles mit Verlusten verbunden (Wöhler, A. **164**. 74).

Wird Tl mit H_2SO_4 in Lsg. gebracht, die wie bei Flugstaubauszügen oft nur 0,2 bis 1% Metall enthält, so kann man zuerst TlCl, [aus] dem Filtr. mit KJ TlJ oder direkt mit KJ alles Tl als TlJ [fällen;] das TlJ wird durch Abdampfen mit H_2SO_4 in Sulfat verwandelt

und daraus durch Zn oder den Strom Metall gewonnen (Nietzki, A. Ph. [3] 7. 385; auch D. 219. 262).

H_2SO_4-freies TlCl kann mit KCN oder schwarzem Flusse geschmolzen werden; das dadurch reduzirte Metall wird in Sulfat verwandelt, die etwa vorhandenen fremden Metalle werden mit H_2S gefällt, das Filtr. wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit H_2O zur Entfernung der H_2SO_4 gewaschen, getrocknet und mit schwarzem Flusse reduzirt. So dargestelltes Tl ist ganz rein (Willm, Bl. 5. 354; l. c. [2] 2. 89; A. ch. [4] 5. 5).

Statt durch Fällung des aus Flugstaub in Lsg. gehenden Tl_2SO_4 mit HCl oder KJ kann man durch Eindampfen der ersten konz. Filtr. Kryst. von Thalliumalaun $Al_2(SO_4)_3, Tl_2SO_4, 24H_2O$ darstellen; die Mutterlauge der ersten Kryst. gibt auf Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ und neuerliches Abdampfen noch eine kleine Menge unreinen Tl-Alauns, die letzten Mutterlaugen enthalten nur sehr wenig Tl mehr; durch zweimaliges Umkrystallisiren der Rohkryst. aus H_2SO_4-haltigem H_2O erhält man den Tl-Alaun rein, und durch Zersetzung mit Zn daraus reines Tl (Stolba, J. 1873. 282).

4. Aus $ZnSO_4$-Lauge. Bunsen (l. c.) fällt aus der oben erwähnten Lauge durch Zn-Streifen Tl zusammen mit Cu und Cd, zieht aus dem mit H_2O gewaschenen Metallpulver durch verd. H_2SO_4 Tl und Cd aus, und fällt aus der Lsg. mit KJ TlJ, das weiter auf Tl zu verarbeiten ist; aus 1 cbm Lauge wurden 600 g Tl gewonnen.

Eigenschaften. Weisses, dem Pb ähnliches Metall (Crookes, Lamy), mit einem Stiche ins Bläulichgraue (Lamy); das durch Zn gefällte Tl ist krystallin. (Carstanjen); durch Erstarren von geschmolzenem Metall erhaltene Stücke sind ebenfalls krystallin., zeigen beim Biegen die Erscheinung des „Schreiens“ (Lamy); sehr weich, mit dem Nagel, auch durch Pb zu ritzen (Crookes), lässt sich schneiden, sehr gut hämmern, ist aber wenig zähe (Crookes, Lamy); Feilen und Sägen verschmiert es sofort; absolute Festigkeit und Elasticität geringer als bei Pb (Crookes); lässt sich auf 0,015 mm Dicke auswalzen (Lamy), in der Kälte schweissen (Crookes); gibt auf Papier einen Strich (Crookes, Lamy); derselbe verschwindet bald, wird aber durch lösl. Sulfide wieder sichtbar (Crookes). SG. 11,862 (Lamy), 11,777 bis 11,9 (Werther, J. pr. 89. 189); geschmolzenes Metall hat SG. 11,853, bezogen auf H_2O von 11° (de la Rive, C. r. 56. 588), 11,81 (Crookes); gehämmertes hat SG. 11,88 (Crookes), Tl-Draht SG. 11,808 (de la Rive), 11,91 (Crookes).

S. 290° (Lamy), 285° (Crookes); in Rothglut flüchtig, siedet in Weissglut, lässt sich im H-Strome leicht dest., verdichtet sich aber nicht vollständig (Crookes); an der Luft über den S. erh. gibt es braune Dämpfe (Crookes); in höherer T. oxydirt es sich bei Luftzutritt und entwickelt dabei einen eigenthümlich riechenden, weisslichen oder röthlichen Dampf; der Geruch hält noch lange nach dem Erkalten an (Lamy). Der lineare Ausdehnungskoëffizient bei 40° ist für geschmolzenes Tl = 0,00003021, der Zuwachs desselben für 1° 11,41 in Hundertmillionteln, die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis 100° 0,003135 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Schlechter Leiter der Wärme; zieht sich beim Abkühlen stark zusammen. Das Flammenspectrum

zeigt ausser der intensiven Linie in Grün $\lambda = 535$ noch einen nebelhaften Streifen mit der Wellenlänge $\lambda = 568,0$ (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **76.** 1263); im ultrarothen Spectrum ist eine Linie von annähernd $\lambda = 1150$ (Becquerel, C. r. 99. 374). Die intensive grüne Linie fällt nach Crookes mit der Ba-Linie δ von Bunsen und Kirchhoff zusammen; nach Gassiot (Proc. R. Soc. **12.** 536) ist dies jedoch unrichtig, und zeigen sich bei 80facher Vergrösserung die beiden Linien durch einen dunklen Streifen getrennt. Nach Kirchhoff und Bunsen (A. ch. [3] **67.** 389) entspricht die Tl-Linie keiner Linie des Sonnenspectrums. Durch NaCl wird die Flammenfärbung des Tl verdeckt (Nicklès, C. r. **58.** 132); die Spectrallinie bleibt jedoch sichtbar (Crookes); nach Nicklès sollte sie verschwinden. Miller (Proc. R. Soc. **12.** 407) will ausser der grünen Linie noch eine im orange, drei im grünen, eine im blauen Theile des Spectrums beobachtet haben. Ueber das Spectrum vergl. Ciamician (A. W. **76.** 2. Abth. 499); über Umkehrung des Spectrums Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. **27.** 132, 350, 494), auch Cornu (C. r. **73.** 332; **100.** 1181); über den Einfluss eines starken Magnetfeldes auf die Spectrallinien Fievez (Bl. de l'acad. Belg. [3] **9.** 381). Diamagnetisch; schlechter Leiter der Elektricität (Lamy); bei der Elektrolyse werden saure Lsgn. des Tl nicht, neutrale unvollständig, ammoniakalische oder alkalische Lsgn. vollständig gefällt (Schucht, Ch. N. **47.** 209); zwischen zwei Pt-Platten fällt aus einer Lsg. von $TlNO_3$ je nach der Menge freier Säure entweder nur Tl_2O_3 oder dieses mit etwas Tl, aus alkalischen Lsgn. Tl_2O_3 und Tl (Schucht, Fr. **1883.** 485).

Das Atomgewicht fand Crookes (Proc. R. Soc. **20.** 475) durch Ueberführen von Tl in $TlNO_3$, wie durch Bestimmung des zur Zersetzung von Tl_2SO_4 erforderlichen $Ba(NO_3)_2$, das AG. des N = 14,009, von $O_3 = 47,800$ gesetzt, im Mittel von zehn Bestimmungen zu 203,642 mit Abweichungen bis 203,628 resp. 203,666. Clarke (Phil. Mag. [5] **12.** 101) berechnet es, H = 1 gesetzt, zu 203,715, O = 16 gesetzt, zu 204,183. Lamy hat aus der Analyse des Tl_2SO_4 204,3, durch Bestimmung des Cl im TlCl 204,0; Heberling (A. **134.** 11) aus Tl_2SO_4 204,13, aus TlCl 203,65; Werther (J. pr. **104.** 178) durch Zersetzung von TlJ mit Zn und KOH 204,4, mit NH_3 und $AgNO_3$ 203,5 gefunden. Nach den neuesten Bestimmungen von Lepierre (C. r. **116.** 580) ist AG. durch Elektrolyse von Tl_2SO_4 bestimmt 203,52 bis 203,69, durch Bestimmung von Tl in Tl_2O_3 nach Ueberführen desselben in Tl_2SO_4 und elektrolytischer Abscheidung des Tl 203,53 bis 203,73, durch Verwandlung von Thallosalzen in Tl_2O_3 durch Schmelzen mit KOH 203,44 bis 203,79, durch Bestimmung des Verhältnisses zwischen Tl und O bei der Reduktion von Tl_2O_3 mit H 203,54 bis 203,60; das Mittel aus allen Bestimmungen ist 203,62. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883) berechneten das AG. zu 203,70. Die D. ist bei 1636° 16,11, bei 1728° 14,25; für Tl_2 berechnet 14,17 (Biltz und V. Meyer, B. **22.** 725).

Werthigkeit. Tl ist ein- und dreiwerthig. Die Oxydulsalze sind mit denen der Alkalimetalle isomorph; diesen steht es auch wegen der Löslichkeit des TlOH, Tl_2CO_3, Tl_2SO_4 u. s. w. nahe; in vielen anderen Beziehungen gleicht es dem Pb; dem Quotienten von Atomvolum durch

AG. = 8,91 nach steht es diesem zunächst (Donat und Mayrhofer, B. 1883. 1588).

Von Luft oder O wird das Metall in höherer T. leicht oxydirt, unter H_2O wird es wieder blank wegen der Löslichkeit des Tl_2O in H_2O, daher wird es am besten in luftfreiem H_2O aufbewahrt (Böttger, D. 197. 379); durch $KMnO_4$ wird es schon in der Kälte oxydirt (Crookes, Ch. N. 15. 204); ebenso durch elektrolytischen O in Tl_2O_3 verwandelt (Wöhler, A. 146. 263, 375). H_2O wird bei 100° nicht zersetzt (Lamy), wohl aber bei Rothglut (Crookes). Verd. H_2SO_4 und HNO_3 lösen es leicht, konz. noch schneller; konz. HCl löst nur schwierig (Crookes, Lamy). In einer Atm. von N ist es auch in sehr hoher T. unveränderlich, im P-Dampfe überzieht es sich mit einer blasigen, schwärzlichen Masse (Flemming, Z. 1868. 292). Die Oxyde des Tl werden nur schwierig von H reduzirt (Crookes, Lamy); das Metall nimmt bei ca. 500° und 760 mm einige Vol. H auf, gibt aber keine Verbindung damit (Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 2. 273). Kohle, schwarzer Fluss, CO, Oxalsäure, KCN reduziren das Metall aus seinen Verbindungen mit O, Cl, J; Tl_2SO_4 gibt damit Tl_2S; in CO_2 verändert sich geschmolzenes Tl nicht (Flemming). Aus neutralen Salzlsgn. fällt Zn, nicht Sn oder Fe, kryst. Tl (Lamy); aus alkalischen Lsgn. fällt beim Kochen $SnCl_2$, auch Trauben- und Milchzucker Tl, jedoch unvollständig (Strecker, A. 135. 207). Tl verdrängt Pb, Cu, Ag, Hg und Au aus ihren Lsgn. (Reid, Ch. N. 12. 242). Nach Lamy (C. r. 57. 442), Paulet (l. c. 57. 494), Grandeau (Institut 1863. 333) sind die Tl-Verbindungen sehr giftig; nach Blake (C. r. 111. 57) sind die Wirkungen der Tl_2O_3-Salze viel ausgedehnter, als die der Tl_2O-Salze.

Ueber die Reaktionen der beiden Oxyde siehe bei diesen.

Thallium und Wasserstoff.

Nach Herapath (Pharm. J. Trans. 4. 302) soll eine Verbindung von Tl mit H existiren; Crookes bezweifelt die Existenz, da $ZnTl_2$ beim Lösen in Säuren nur H entwickelt. Rothglühendes Tl wird von einem H-Strome mechanisch fortgerissen und solcher H verbrennt mit grüner Flamme; aus demselben setzt sich Tl als braunes Pulver, auch als Spiegel ab (Crookes). Nach Troost und Hautefeuille (A. ch. [5] 2. 273) absorbirt Tl bei ca. 500° und 760 mm nur einige Vol. H; gibt aber keine Verbindung damit.

Thallium und Sauerstoff.

Es existiren nur zwei gut charakterisirte Oxyde: Oxydul Tl_2O und Oxyd Tl_2O_3. Das von Crookes angenommene Suboxyd existirt nach Lamy nicht, und die von Carstanjen (J. pr. 101. 55), sowie Piccini (G. 17. 450) beschriebene Thalliumsäure, die TlO_2 sein sollte, ist nach Lepsius (Ch. C. 1891. 1. 694) gleichfalls zu streichen (vergl. bei Tl_2O_3, H_2O). Ein angebliches Sesquioxyd (Schönbein, J. pr. 93. 35)

ist sehr fraglich; ein Oxyduloxyd $3Tl_2O.2Tl_2O_3$ wurde zufällig einmal erhalten (Wyrouboff, Bl. soc. franç. Minéral. 12. 536).

Thalliumoxydul.

Tl_2O; MG. 423,36; 100 Thle. enthalten 96,23 Tl, 3,77 O.

Darstellung. Das Metall läuft an der Luft an und überzieht sich mit einer dünnen grauschwarzen Schicht von Tl_2O, welche die weitergehende Oxydation verhindert; auch bei 100° erfolgt keine tiefergreifende Oxydation; durch Einlegen in H_2O wird das Tl_2O gelöst und das Metall erscheint wieder blank. Entsteht auch durch Erhitzen von Tl(OH) auf 100° bei Luftabschluss.

Eigenschaften. Schwarzes, hygroskopisches, in H_2O lösl. Pulver; gibt mit H_2O vorübergehend gelbes Tl(OH); S. bei 300°; die dunkelgelbe Flüss. greift Glas stark an (Lamy); wird von H in Glühhitze nur schwierig (Crookes, Lamy), wohl aber von CO reduzirt (Flemming l. c.). Die Bildungswärme für (Tl^2,O) ist 42240 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Die Salze des Tl_2O sind farblos, wenn die Säuren keine charakteristische Farbe haben. H_2S fällt aus Lsgn., die stark angesäuert sind, kein Tl_2S; neutrale Lsgn. von Salzen mit starken Säuren werden theilweise gefällt (Hebberling, A. 134. 11); aus Acetat- und Karbonatlsgn. wird alles Tl als schwarzes, sich leicht zusammenballendes Tl_2S abgeschieden. Aus alkalischen Lsgn. wird durch H_2S schwarzbraunes, in H_2S-Wasser mit brauner Farbe etwas lösl. Tl_2S gefällt, das in $(NH_4)_2S$, Alkalihydroxyden und Karbonaten, KCN unlösl. ist (Crookes, Lamy). $(NH_4)_2S_x$ gibt anfangs rothbraune Färbung, weiterhin, auch beim Kochen, einen braunrothen, allmählich schwarz werdenden Niederschlag, der sich schlecht absetzt und leicht durch das Filter geht; K_2S fällt sofort schwarzes Tl_2S. Hydroxyde und Karbonate der Alkalien fällen Tl_2O-Lsgn. nicht; Na_2HPO_4 fällt saure und neutrale Lsgn. nicht, aus alkalischen Lsgn. fällt weisses krystallin. Tl_3PO_4. $Na_2S_2O_3$ fällt aus nicht zu verd. Lsgn. $Tl_2S_2O_3$, weiss, krystallin., in siedendem H_2O und dem Ueberschusse des Fällungsmittels lösl. HCl und lösl. Chloride fällen weisses, wlösl., am Lichte violett werdendes (Hebberling l. c.) TlCl; HJ und Jodide selbst aus sehr verd. Lsgn. erst rothgelbes, allmählich oder beim Kochen sogleich gelb werdendes TlJ (Hebberling). K_2CrO_4 fällt gelbes Tl_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ rothes $Tl_2Cr_2O_7$, beide in H_2O ziemlich lösl. (Hebberling). $PtCl_4$ fällt auch sehr verd. Lsgn. blassgelb (Crookes). KCN gibt weisses, im Ueberschusse lösl. TlCN; $K_4Fe(CN)_6$ und $K_6Fe_2(CN)_{12}$ fällen nicht (Lamy). KSCN fällt einen weissen, in heissem H_2O lösl. Niederschlag (Willm). In der Boraxperle löst sich Tl_2O klar und farblos auf; bei längerem Erhitzen auf T. weit unter Rothglut färbt sich die Perle im Oxydationsfeuer tief braun, in höherer T. tritt wieder Entfärbung unter Entwickelung von O ein (Sorby, Ch. N. 19. 309); in der Reduktionsflamme färben sich Phosphorsalz- und Boraxperlen grau, werden opak (Chapmann, Phil. Mag. [5] 2. 397).

Thalliumhydroxydul.

Thalliumoxydulhydrat.

TlOH; MG. 220,66; 100 Thle. enthalten 95,93 Tl_2O, 4,07 H_2O.

Bildung. Durch Oxydation von Tl unter lufthaltigem H_2O entsteht eine stark alkalisch reagirende Lsg. von TlOH, bei längerer Einwirkung scheiden sich durchsichtige, etwas CO_2 enthaltende Kryst. ab (Böttger, D. **197**. 379). — Durch öfteres Erhitzen von Tl auf 100° und Eintauchen in H_2O (Willm). — Durch Zersetzen von Tl_2SO_4 mit der berechneten Menge $Ba(OH)_2$ (Lamy).

Eigenschaften. Gelbe, krystallin. Masse, auch prismatische Nadeln; zufällig als rhombische Kryst. von der Formel $TlOH.H_2O$ erhalten (Willm). Bei 100°, auch bei gewöhnlicher T. im Vakuum entweicht H_2O unter Bildung von schwarzem Tl_2O, das noch die Form der Kryst. besitzt. Reagirt stark alkalisch, schmeckt laugenhaft, greift Glas und Porzellan an; in H_2O farblos lösl. (Lamy), auch in Alk. Die Bildungswärme für (Tl^2O,H^2O) = 3230 cal., (Tl^2,O,H^2O) = 45470 cal. entspricht 2TlOH; bei Bildung aus den Elementen (Tl, O, H) = 56915 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 354).

Mit TlOH frisch getränkte Papierstreifen werden durch O_3 braun gefärbt; die Empfindlichkeit der Reaktion soll grösser sein als die von KJ-Stärkepapier; doch hängt sie von der Konzentration der benutzten Lsg., auch ihrem Gehalte an CO_2 ab; wenn solches Papier Guajaktinktur bläut, soll der Nachweis von O_3 auch neben N_2O_3 möglich sein (Lamy, Bl. [2] **11**. 210). Letzteres wird von Huizinga (J. **1867**. 179) direkt bestritten. Nach Schöne (Bl. [2] **29**. 538) wird TlOH-Papier auch durch flüss. wie gasförmiges H_2O_2 gebräunt, ist darum zum Nachweis von O_3 überhaupt unbrauchbar. Curcumafarbstoff wird anfänglich gebräunt, weiterhin ganz entfärbt (Werther l. c.); auch durch Schreiben mit einem Stücke metallischen Tl auf Curcumapapier erfolgt beim Befeuchten nach einiger Zeit erst Braunfärbung der Schriftzüge, dieselben verschwinden aber wieder (Erdmann, J. pr. **89**. 381).

Thalliumsesquioxyd. Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Tl_2O, unter gegenseitiger Reduktion beider Körper, auch bei der Oxydation von Tl mit H_2O_2 entsteht eine kleine Menge eines in H_2O unlösl. gelben Oxydes, das KJ-Stärke bläut; über die Zusammensetzung desselben ist nichts Genaues bekannt (Schönbein, J. pr. **93**. 35; vergl. auch TlOH).

Thalliumoxyd.

Thalliumhyperoxyd.

Tl_2O_3; MG. 455,28; 100 Thle. enthalten 89,48 Tl, 10,52 O.

Darstellung. Beim S. vereinigt sich Tl mit O unter Feuererscheinung; das entstehende Tl_2O_3 ist unter Rothglut beständig, bei

Rothglut zerfällt es theilweise, bei heller Rothglut vollständig in Tl_2O und O (Lamy). Aus Tl_2O_3,H_2O entsteht es bei 300° (Lamy), schon bei 100° (Strecker, A. **135**. 207; Carneggie, Ch. N. **60**. 113). Tl als + Pol dem Strome von mehreren Bunsen'schen Elementen ausgesetzt bedeckt sich mit schwarzem Tl_2O_3 (Wöhler, A. **146**. 263, 375); bildet sich durch den elektrischen Strom auch aus $TlNO_3$ (Flemming, Z. **1868**. 292). Kryst. Tl_2O_3 entsteht beim Schmelzen von Tl_2SO_4 oder $TlNO_3$ mit der sechs- bis zehnfachen Menge KOH bei Dunkelrothglut und Waschen der Schmelze mit H_2O und Alk. (Lepierre, C. r. **116**. 580), auch durch Schmelzen von Tl_2CrO_4 mit KOH und Auslaugen der Schmelze mit H_2O (Lepierre und Lachaud, C. r. **111**. 196). Durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf Metall oder Tl_2O (Crookes, Ch. N. **15**. 204). Durch Zersetzung von Thalliumchloridammoniak mit H_2O nach: $2(TlCl_3.3NH_3) + 3H_2O = 6NH_4Cl + Tl_2O_3$ (Willm l. c.).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver (Lamy), hexagonale Blättchen von bis 1 mm Durchmesser (Lepierre und Lachaud l. c.). SG. 5,56 bei 0° (Lepierre und Lachaud). S. 759° (Carnelley und O'Shea, Soc. **45**. 409). Zersetzt sich in lebhafter Rothglut in Tl_2O und O (Lamy; Lepierre l. c.). H reduzirt es in Glühhitze zu Tl_2O neben etwas Tl (Werther, J. pr. **91**. 385; **104**. 178); HCl löst es in der Kälte, theilweise als TlCl (Lamy); mit S gemengt explodirt es durch Reibung (Böttger, N. Rep. Pharm. **24**. 243); H_2SO_4 ist in der Kälte ohne Wirkung (Lamy), löst wenig (Lepierre und Lachaud), löst in der Wärme zu Tl_2SO_4 neben freiwerdendem O (Lamy); beim Schmelzen mit Salpeter soll es nach Crookes ein höheres Oxyd, Thalliumsäure, geben, deren K-Salz intensiv rothviolette Lsgn. liefert; nach Lepsius (Ch. C. 1891. **1**. 694) rührt diese Färbung von $KMnO_4$ her und existirt die Thalliumsäure nicht (vergl. bei $Tl_2O_3.H_2O$); mit 1/8 Sb_2S_5 gemengt, entzündet es sich bei geringer Friktion oder durch einen elektrischen Funken ohne Knall Böttger l. c.); CO reduzirt es vollständig (Flemming l. c.); schmelzendes KOH löst es nicht (Lepierre und Lachaud).

Die Salze des Tl_2O_3 entstehen durch Lösen des $Tl_2O_3.H_2O$ in Säuren, durch Oxydation von Tl_2O-Salzen mit Königswasser oder rauchender HNO_3 (Carstanjen l. c.); reine HNO_3 oxydirt sie nicht (Willm l. c.). Sie sind wenig beständig, doch die lösl. zumeist krystallisirbar; werden durch H_2O leicht zersetzt; sie enthalten auf 1 At. Tl 3 At. einbasicher Säuren (Willm, Strecker); ihre sauren Lsgn. werden von H_2O unter Fällung von $Tl_2O_3.H_2O$ zersetzt (Willm). Durch H_2S werden sie unter Abscheidung von S zu Tl_2O-Salzen reduzirt (Carstanjen); anfänglich fällt wenig mennigerother Niederschlag, der sich schwer absetzt, allmählich schwarz wird; beim Kochen bleibt nur S ausgeschieden (Hebberling). $(NH_4)_2S_x$ fällt aus $TlCl_3$ einen rothbraunen Niederschlag, der schlecht filtrirbar ist, beim Kochen in schwarzes Tl_2S übergeht; K_2S fällt sofort schwarzes Tl_2S. Durch Hydroxyde und Karbonate der Alkalien, Borax, auch $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ (Hebberling) wird braunes, gallertartiges, durch Erhitzen sich gut absetzendes $Tl_2O_3.H_2O$ gefällt; Weinsäure verhindert die Fällung nicht (Willm); NH_3 fällt in der Kälte nicht vollständig, Weinsäure verhindert die Fällung (Willm), NH_4-Salze lösen die Fällung von $Tl_2O_3.H_2O$ leicht auf (Carstanjen). HCl und Chloride, HBr und Bromide sind ohne

Wirkung; KJ reduzirt, so dass ein Gemenge von TlJ und J als schwarzer Niederschlag fällt, aus dem CS_2 das J löst, gelbes TlJ bleibt zurück (Carstanjen). $Na_2S_2O_3$ reduzirt $TlCl_3$ zu TlCl ohne Abscheidung von S (Hebberling), unter Abscheidung von S (Carstanjen); ebenso reduzirt $SnCl_2$ und fällt TlCl (Carstanjen). Durch K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ entstehen Niederschläge; nur der letztere, rothgelbe, ist konstant, auch in Kochhitze unveränderlich (Hebberling). Na_2HPO_4 fällt einen in der Kälte weissen, schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$ zersetzt, in NH_3 lösl. ist; aus der Lsg. in NH_3 fällt beim Kochen ebenfalls $Tl_2O_3.H_2O$ (Hebberling, Strecker). $PtCl_4$ ist ohne Wirkung (Hebberling). KCN fällt nicht; KSCN reduzirt bei Koch-T. und gibt einen gelben, in siedendem H_2O lösl. Niederschlag (Carstanjen); $K_4Fe(CN)_6$ einen gelben, durch Erhitzen grün werdenden (Willm), zeisiggrünen Niederschlag (Strecker); $K_6Fe_2(CN)_{12}$ einen gelben (Strecker), grünlichgelben Niederschlag (Willm, Hebberling).

Verbindung mit NH_3. Aus der Lsg. von $TlCl_3$ fällt auf Zusatz von NH_3, dann HCl, dann wieder von NH_3 ein schneeweisses, sandiges Krystallpulver $Tl_2O_3.6NH_3$, welches durch viel H_2O vollständig unter Abscheidung von braunem $Tl_2O_3.H_2O$ zersetzt wird; mit Alk. kann die Verbindung gewaschen, dann getrocknet werden (Carstanjen).

Thalliumhydroxyd.

Thalliumoxydhydrat.

$Tl_2O_3.H_2O$; MG. 473,24; 100 Thle. enthalten 96,20 Tl_2O_3, 3,80 H_2O.

Bildung. Durch Fällung von $TlCl_3$ mit KOH oder NH_3 (Willm); durch Einleiten von Cl in eine mit KOH oder Alkalikarbonat vermischte Lösung eines Tl_2O-Salzes (Willm); durch Erhitzen einer Lsg. von TlCl mit Na_2CO_3 und NaClO (Strecker l. c.); durch Einwirkung von feuchtem O_3 auf Tl oder auf wässerige Lsg. von TlOH (Schönbein, J. pr. 93. 35); durch Oxydation von Tl und Tl_2O-Salzen mit $KMnO_4$ unter gleichzeitiger Abscheidung von MnO_2 (Crookes, Carstanjen); beim kurze Zeit dauernden Schmelzen von Tl_2O_3 mit KOH und Auflösen der Schmelze in H_2O (Carneggie, Ch. N. 60. 113); aus mit wenig H_2O übergossenem Thalliumamalgam bei der Einwirkung von O (Schönbein); bei der Elektrolyse neutraler, auch mit NH_3 (Crookes), KOH oder NaOH (Werther) versetzter Lsgn. von Tl_2SO_4 und $TlNO_3$ am $+$ Pol aus Pt-Blech (Crookes, Böttger, J. pr. 90. 27; Flemming. Z. 1868. 292).

Eigenschaften. Braunes Pulver (Crookes), glänzende braune Schuppen (Schönbein); bei 100° getrocknet enthält es 1 Mol. H_2O, wäre somit Metahydrat (Lamy, Crookes); ist wasserfrei, Anhydrid (Birnbaum, A. 138. 133); enthält nur wenig H_2O (0,37%) (Strecker); verliert sein H_2O bei 115° (Werther). Durch Trocknen bei 100°

auch schon bei 60 bis 70° soll es theilweise in Tl_2O übergehen (**Werther**). Unlösl. in H_2O und Alkalilsgn., wird von diesen nicht zersetzt (**Werther**); mit Lsg. von NH_4Cl erh. löst es sich vollständig unter Entwickelung von NH_3 (**Willm**). Frisch gefälltes Oxyd ist llösl. in HCl, H_2SO_4, HNO_3 u. s. w., trockenes entwickelt mit HCl Cl, mit H_2SO_4 O und geht in Tl_2O-Salz über (**Lamy**). Von Reduktionsmitteln, auch von H_2O_2 (**Schönbein**) wird es leicht reduzirt. Die Bildungswärme für ($Tl^2,O^3,3H^2O$) = 86340 cal., für ($Tl^2O,O^2,3H^2O$) = 44100 cal. entspricht 2 Mol. $Tl(OH)_3$; die Bildung aus ($TlOH,O,H^2O$) = 20435 cal. (**Thomsen**, Thermochem. Unters. 3. 354).

Ueber elektrische Leitungsfähigkeit siehe **Ostwald** (Phil. Mag. [5] 22. 104). Wird $Tl_2O_3.H_2O$ in starker KOH-Lsg. suspendirt und Cl eingeleitet, so entsteht eine intensiv violette Lsg., in der **Carstanjen** (J. pr. 101. 55) die K-Verbindung eines O-reicheren Oxydes, der sogen. **Thalliumsäure**, annahm. **Piccini** (G. 17. 450) erhielt denselben Körper in reichlicherer Menge durch Elektrolyse einer 30%igen Lsg. von KOH, in die ein Streifen von Tl-Blech als + Elektrode eingetaucht war, auch bei der Einwirkung von Tl_2SO_4 auf eine 8%ige Lsg. von KClO, der ein Viertel ihres Gewichtes an KOH zugesetzt war, bei 100°. Nach dem Absetzen des gebildeten $Tl_2O_3.H_2O$ wird die klare violette Flüss. abgehebert, zur Entfernung von H_2SO_4 und CO_2 mit sehr verd. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$ versetzt, wieder abgezogen und durch mehr $Ba(NO_3)_2$ ein violetter Niederschlag gefällt, der alles Tl als TlO_2 enthalten soll. Nach **Lepsius** (Ch. C. 1891. 1. 694) ist die violette Lsg. nichts anderes als $HMnO_4$, entstanden aus dem Mn-Gehalte des Tl.

Thalliumorthohydrat $Tl(OH)_3$ wird durch längeres Schmelzen von Tl_2O_3 mit KOH und Aufnehmen der Schmelze mit H_2O als krystallin. Tafeln erhalten, die llösl. in HCl, H_2SO_4 sind; bei 340° noch kein H_2O verlieren (**Carneggie**, Ch. N. 60. 113).

Thalliumoxyduloxyd $3Tl_2O.2Tl_2O_3$ wurde zufällig bei längerem Aufbewahren von Tl unter H_2O als schwarze, krystallin. Substanz erhalten (**Wyrouboff**, Bl. soc. franç. Minéral. 12. 536).

Thallium und Chlor.

Thalliumchlorür.

TlCl; MG. 239,07; 100 Thle. enthalten 85,21 Tl, 14,79 Cl.

Bildung. Aus Tl_2O-Salzen durch Fällung mit HCl oder Chloriden als weisser, käsiger, sich gut absetzender Niederschlag (**Lamy**); wird am Lichte violett (**Hebberling**); bei längerem Stehen feinkörnig und dicht (**Carstanjen**).

Eigenschaften. Kryst. aus heissen Lsgn. (**Lamy**) in Würfeln (**Hebberling**), auch aus heisser Lsg. von Na_2CO_3 (**Carstanjen**). Schmilzt leicht zur biegsamen, durchsichtigen (**Lamy**), braunen (**Hebber-

ling), gelblichen, mit dem Messer schwer zu schneidenden Masse (Carstanjen); wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss (Crookes und Church); erstarrt krystallin., braun; wird aber bald wieder weiss (Hebberling). SG. des geschmolzenen 7,02 (Lamy). Sied. 719 bis 731° (Carnelley und Williams, Soc. **33**. 281). D. nach sieben Bestimmungen 7,43 bis 8,75, berechnet für TlCl 8,49 (Roscoë, Proc. R. Soc. **27**. 426). Bildungswärme für (Tl, Cl) = 48580 cal., für (Tl, Cl, Aq) = 38480 cal., für (TlOHAq, HClAq), wenn Lsg. erfolgt = 13740 cal., für (TlOHAq, HClAq) bei vollständiger Fällung = 23840 cal., für (Tl^2O, 2HCl) = 2TlCl + H_2O = 79280 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 354). Löst sich in 504 Thln. H_2O von 0° (Hebberling), in 283,4 Thln. von 15° (Crookes), in 377 Thln. von 16° (Hebberling), in 359 Thln. von 16,5° (Hebberling); bei 100° bedarf es ca. 50 Thle. (Lamy), 52,5 Thle. (Crookes), 63 Thle. (Hebberling). Die Lösungswärme für (TlCl = —10100 cal. (J. Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 354). In HCl-haltigem H_2O schwerer lösl. als in reinem (Lamy); die wässerige Lsg. wird durch HCl gefällt (Hebberling); die Löslichkeit nimmt mit der Menge freier HCl ab, in konz. HCl ist sie sehr gering, das sich ausscheidende Salz wasserfrei (Ditte, A. ch. [5] **22**. 551). In NH_3 fast unlösl; in Alk. unlösl.; Cl führt es in $TlCl_3$ über (Werther); dabei verhält es sich organischen Substanzen gegenüber als Cl-Ueberträger ähnlich den Chloriden anderer Metalle (Page, A. **225**. 196); wie Cl wirkt auch HCl und $KMnO_4$ (Willm). Wird durch konz. H_2SO_4 in der Wärme (Lamy), auch beim Eintragen in geschmolzenes $NaHSO_4$ (Krause, D. **217**. 323) in Tl_2SO_4, von Königswasser theilweise in $TlCl_3$ verwandelt (Lamy); aus der auf 90° erw. Lsg. fällt Al metallisches Tl (Cossa).

Verbindungen mit Metallchloriden. **TlCl . $HgCl_2$** entsteht durch Lösen von TlCl in heisser Lsg. von $HgCl_2$; beim Abkühlen scheiden sich lange, seideglänzende Nadeln aus, leichter flüchtig als TlCl; färben die Flamme intensiv grün (Carstanjen). Das lufttrockene Salz ist wasserfrei; verliert bei 120 bis 130° Spuren, bei 200° innerhalb einiger Tage alles $HgCl_2$; durch Kochen mit H_2O und Zn werden Tl und Hg vollständig gefällt (Jörgensen, J. pr. [2] **6**. 82).

6TlCl . Fe_2Cl_6 bildet sich durch Eintragen von frisch gefälltem TlCl in konz., mit grossem Ueberschusse von rauchender HCl vermischte Lsg. von Fe_2Cl_6; auch durch Erhitzen von TlCl in einem Strome von Fe_2Cl_6. Lebhaft zinnoberroth; in konz. heisser HCl lösl.; kryst. beim Erkalten in kleinen, luftbeständigen Prismen; wird durch H_2O sofort in die Komponenten zerlegt, muss desshalb mit konz. HCl gewaschen, über $Ca(OH)_2$ und durch Erwärmen im CO_2-Strome getrocknet werden. Aus den Auszügen von Röstflugstaub wird durch Zusatz von viel rauchender HCl dasselbe Doppelsalz als schwerer rother Niederschlag gefällt (Wöhler und Ahrens, A. **144**. 250).

Mit Roseokobaltchlorid (Purpureokobaltchlorid?) gibt es ein in orangefarbenen Nadeln kryst. Doppelsalz (Carstanjen, J. pr. 102. 143).

TlCl . $AuCl_3$ scheidet sich aus heisser wässeriger Lsg. von TlCl auf Zusatz von $AuCl_3$ in glänzenden, goldfarbigen, in H_2O wlösl. Kryst. aus; hinterlässt in hoher T. Thalliumgold (Carstanjen).

Thalliumchlorid.

$TlCl_3.H_2O$; MG. 327,77; 100 Thle. enthalten 62,15 Tl, 32,37 Cl, 5,48 H_2O.

Bildung. Durch Einwirkung von Cl oder von Königswasser auf TlCl entsteht eine sehr zerfliessliche, auch im Vakuum nicht trocknende Masse, die alles Tl (Willm), nur einen Theil desselben (Werther) als $TlCl_3$ enthält; aus unter H_2O befindlichem Tl oder TlCl bildet sich beim Einleiten von Cl, bis $PtCl_4$ keine Fällung mehr gibt, eine Lsg. von $TlCl_3$, die durch CO_2 von Cl befreit, beim Eindampfen im Vakuum kryst.; auch durch Lösen von $Tl_2O_3.H_2O$ in kalter HCl.

Eigenschaften. Lange, dicke, farblose Säulen; verlieren bei 50 bis 60° unter geringer Zersetzung H_2O; bei 100° entweicht reichlich Cl; sehr llösl., zerfliesslich Werther). Die Bildungswärme für (Tl,Cl^3,Aq) berechnet Thomsen (Thermochem. Unters. 3. 354) zu 89250 cal.

$2TlCl_3.15H_2O$, sehr lange, zerfliessliche Nadeln, wurde einmal zufällig beobachtet (Werther).

Verbindungen mit Metallchloriden und mit NH_3. $TlCl_3.3KCl.2H_2O$ entsteht durch Zusatz von KCl-Lsg. zu in HCl gelöstem $Tl_2O_3.H_2O$ und Verdunsten (Rammelsberg, B. 3. 362); durch Einleiten von Cl in eine Lsg. von $Tl_2O_3.H_2O$ und KCl in konz. HCl (G. Neumann, A. 244. 329); grosse, glänzende, farblose Kryst., die wie alle wasserhaltigen Doppelsalze tetragonal sind, während die wasserfreien rhombisch kryst. (Neumann); nach Fock (Z. Kryst. 6. 161) hexagonal, mit $InCl_3.3KCl.1^1/_2H_2O$ isomorph, was von Wyrouboff (Bl. soc. de Min. 1882. Heft 2) bestritten wird. Ueber dieses und die anderen Doppelsalze vergl. auch Nicklès (J. Ph. [4] 1. 28; l. c.).

$TlCl_3.3RbCl.2H_2O$, grosse, durchsichtige, farblose, quadratische Kryst.; an trockener Luft verwitternd; lösl. in 7,5 Thln. H_2O von 18°, in 1,6 Thln. H_2O von 100° (Godeffroy, Z. österr. Apoth.-Ver. 1880. Nr. 9).

$TlCl_3.3CsCl.2H_2O$ entsteht wie das vorige; lösl. in 36,4 Thln. H_2O von 17°, in 3 Thln. H_2O von 100° (Godeffroy l. c.).

Thalliumchloridammoniak $TlCl_3.3NH_3$ entsteht durch Zusatz einer Lsg. von NH_3 in absolutem Alk. zu einer solchen Lsg. von $TlCl_3$; aus konz. kalter, wässeriger Lsg. von $TlCl_3$ und NH_3; durch Kochen von $Tl_2O_3.H_2O$ mit konz. Lsg. von NH_4Cl bis zur vollständigen Lsg. und Zusatz von NH_3, wobei reichlicher weisser Niederschlag entsteht; durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf trockenes $TlCl_3$ unter Wärmeentwickelung. Weisser, krystallin. Niederschlag, der mit wässerigem NH_3, dann NH_3-haltigem Alk., zuletzt mit absolutem Alk. gewaschen, im Vakuum getrocknet wird. Durch H_2O erfolgt sofort Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$; wird durch HCl in $TlCl_3.3NH_4Cl$ verwandelt; zerfällt durch Erhitzen in TlCl, NH_4Cl und NH_3 (Willm).

$TlCl_3.3NH_4Cl$ wird durch Lösen von $TlCl_3.3NH_3$ in HCl erhalten; gut ausgebildete, reguläre Kryst., llösl.; die beiden Salze scheinen in allen Verhältnissen mit einander kryst. zu können (Willm); kryst. rhombisch (Neumann l. c.).

$TlCl_3.3NH_4Cl.2H_2O$ bildet sich bei Zusatz von NH_4Cl zur Lsg. von $TlCl_3$ in Ae. (Nicklès l. c.); durch Verdunsten einer mit NH_4Cl gemischten Lsg. von $Tl_2O_3.H_2O$ in HCl (Rammelsberg); farblose, völlig durchsichtige, rhombische Tafeln (gemessen) (Nicklès); ausgezeichnete, quadratische Kryst. von regulärem Habitus (Rammelsberg); wird am Lichte gelb, auch roth von $Tl_2O_3.H_2O$; llösl. in H_2O, Alk.; wird durch Alkalien, Karbonate leicht zersetzt; verliert sein H_2O bei 100°.

$2TlCl_3.3BeCl_2$, rhombische Tafeln (Neumann l. c.).

$TlCl_3.3TlCl$, auch Thalliumsesquichlorid genannt, entsteht durch Erhitzen von Tl im Cl-Strome (Lamy); durch Lösen von Tl (Lamy), von TlCl (Crookes und Church, Ch. N. 8. 1) in Königswasser, Erhitzen, bis unter Schmelzen die Cl-Entwickelung aufhört, und Umkrystallisiren aus HCl- oder HNO_3-haltigem H_2O (Lamy). Nach Werther entstehen auf diesem Wege nur Gemenge von $TlCl_3$ und TlCl, keine bestimmte Verbindung. Durch Fällen eines Gemenges von Tl_2O_3- und Tl_2O-Salz mit HCl (Willm). Gelbe, aus schwach sauren Lsgn. orangegelbe, sechsseitige Blättchen (Lamy), ähnlich dem PbJ_2 (Crookes und Church l. c.); luftbeständig (Werther); schmilzt zwischen 400 und 500° zur dunkelbraunen Flüss., die unter starker Zusammenziehung zur gelbbraunen Masse von SG. 5,9 erstarrt (Lamy); löst sich in 380,1 Thln. H_2O von 15° (Crookes), in 346 Thln. von 17° (Hebberling), in 52,9 Thln. von 100° (Crookes), in 20 bis 25 Thln. von 100° (Lamy); beim Lösen findet sehr geringe Zersetzung statt, in HCl-haltigem H_2O dagegen nicht (Lamy); zeigt die Reaktionen der beiden Oxyde.

$TlCl_3.TlCl$ entsteht durch Erhitzen von Tl oder TlCl im Cl-Strome bei T., bei der der Körper dünnflüss. ist; blassgelbe, wenig zerfliessliche Masse, leichter schmelzbar als das vorige; durch Erhitzen in dieses übergehend (Lamy).

$2TlCl_3.CuCl_2$ wird durch Verdunsten der gemischten Lsgn. erhalten. Grüne, matte Kryst. des Salzes neben weissen Prismen (?) (Willm).

Thallochlorat $TlClO_3$ entsteht durch Auflösen von metallischem Tl in wässeriger $HClO_3$; durch Vermischen von ges. Lsgn. von $TlNO_3$ und $KClO_3$ (Crookes); durch Mischen der Lsgn. von Tl_2SO_4 und $Ba(ClO_3)_2$ (Muir, Soc. 1876. 1. 857). Lange, wasserfreie Nadeln (Crookes); durch Abdampfen der Lsg. weisse, undurchsichtige, mikroskopische Kryst. vom SG. 5,5047 bei 9°; luftbeständig (Muir). 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 2,80 Thle. Salz, bei 20° 3,92 Thle., bei 50° 12,67 Thle., bei 80° 33,65 Thle., bei 100° 57,31 Thle. (Muir). Die wässerige Lsg. wird beim Erhitzen unter Entwickelung von Cl-O-Verbindungen gelb, aus dem syrupdicken Rückstande sollen farblose, glänzende Kryst. von wasserhaltigem Perchlorat $TlClO_4.H_2O$ erhalten werden, die durch H_2O und Alk. unter Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$ zerfallen (Crookes).



Thalloperchlorat $TlClO_4$ entsteht durch Lösen von Tl in wässeriger Lsg. von $HClO_4$; durch Zersetzung von Tl_2SO_4 mit $Ba(ClO_4)_2$; beim Eindampfen der Lsg. bilden sich wasserfreie, durchsichtige, glänzende, nicht zerfliessliche Kryst., die mit $KClO_4$ und $(NH_4)ClO_4$ isomorph sind; rhombisch; SG. 4,844 bei 15,5° (Roscoë, Soc. [2] 4. 504). S. 501° (Carnelley und O'Shea, Soc. [2] 45. 409); zersetzlich in der Nähe des Sied. des Hg unter Schwärzung; 1 Thl. Salz löst sich in 10 Thln. H_2O von 15°, 0,6 Thln. von 100°; in Alk. wlösl. (Roscoë).

Thallium und Brom.

Thalliumbromür.

TlBr; MG. 283,46; 100 Thle. enthalten 71,86 Tl, 28,14 Br.

TlBr bildet sich durch direkte Vereinigung der beiden Elemente; bei Gegenwart von H_2O oder Alk. verläuft dieselbe energischer (Nicklès, J. Ph. [4] 1. 28); durch Fällung eines Tl_2O-Salzes mit KBr als weisser, deutlich krystallin. Niederschlag, viel schwerer lösl. als TlCl (Willm). Weiss, mit einem Stiche ins Gelbliche; schmilzt unter Rothglut (Crookes) zur dunkelgelben Flüss., die hellgelb erstarrt, dem geschmolzenen TlCl ganz ähnlich ist (Carstanjen). SG. 7,54 bei 21,7° (Clarke nach Versuchen von Twitchell, Am. 5. 240). Die Bildungswärme für (Tl, Br) = 41290 cal., für (TlOHAq, HBrAq) bei vollständiger Fällung = 27510 cal., für $(Tl^2O, 2HBr) = 2TlBr + H_2O$ = 91820 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Thalliumbromid.

$TlBr_3$; MG. 442,98; 100 Thle. enthalten 45,98 Tl, 54,02 Br_3.

$TlBr_3$ entsteht aus mit H_2O zum Brei angerührtem TlBr mit Br unter Erhitzung und allmählicher Lsg.; im Vakuum erstarrt diese zur gelben, allmählich sich bräunenden, krystallin., zerfliesslichen Masse, die noch etwas TlBr enthält. Gelbe, verfilzte Nadeln; wenig beständig; in wässeriger Lsg. ziemlich haltbar; llösl. in Alk. (Willm). Die Bildungswärme für (Tl, Br^3, Aq) = 46450 cal., für $(TlO^3H^3, 3HBrAq)$ bei Bildung einer wässerigen Lsg. = 30680 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

$TlBr_3 . KBr . 2H_2O$ bildet sich aus TlBr, KBr und Br; mit dem NH_4-Salz isomorph; luftbeständig; S. bei 100° (Nicklès).

$2TlBr_3 . 3KBr . 3H_2O$ wird aus TlBr, H_2O, Br und KBr erhalten; gelbliche Kryst., anscheinend regulär (Rammelsberg, B. 1870. 276).

$TlBr_3 . 3NH_3$ entsteht durch Fällen einer konz. alkoholischen Lsg. von $TlBr_3$ mit alkoholischem NH_3 als reichlicher, weisser Niederschlag, der mit Alk. gewaschen und getrocknet, unter partieller Zersetzung schnell gelblich wird; wird von H_2O sofort unter Abscheidung von $Tl_2O_3 . H_2O$

zersetzt; bei 100° klebrig, dunkelgelb; in höherer T. tritt Zerfall in NH_3, NH_4Br, Br und TlBr ein (Willm).

$TlBr_3.NH_4.Br.4H_2O$ entsteht aus TlBr, NH_4Br und Br, auch durch Mischen von ätherischer Lsg. von $TlBr_3$ mit Lsg. von NH_4Br: gelbe, verwitternde Nadeln, die bei 100° mehr als $4H_2O$ (Nicklès l. c.), im Vakuum $5H_2O$ verlieren, bei 100° konstant sind (Willm); schmilzt im Krystallwasser.

$TlBr_3.NH_4Br.2H_2O$ wird wie voriges erhalten; rhombische Tafeln, bisweilen scheinbar hexagonal; schmilzt im Krystallwasser (Nicklès).

$TlBr_3.3TlBr$, auch Thalliumsesquibromid genannt, entsteht durch Fällung einer in passenden Verhältnissen gemischten Lsg. von Tl_2O_3- und Tl_2O-Salz mit KBr; durch Mischen einer Lsg. von $TlBr_3$ mit der erforderlichen Menge TlBr; durch Zersetzung von $TlBr_3.TlBr$ mit kochendem H_2O nach: $3(TlBr_3.TlBr) = 2TlBr_3 + TlBr_3.3TlBr$. Rothe, sechsseitige Blättchen, durch H_2O zum Theil zersetzlich, daher mit verd. Alk. zu waschen; beim Erhitzen bei Luftabschluss werden sie schwarz, gelb, dann braun, schmelzen und liefern dabei in der Hitze braunes, nach dem Erkalten gelbes Sublimat neben freiem Br (Willm).

$TlBr_3.TlBr$ entsteht durch Zusatz von TlBr zur wässerigen Lsg. von $TlBr_3$ und theilweise Reduktion; beim Erkalten der heissen Lsg. lange, gelbe Nadeln, unter dem Mikroskope als quadratische Prismen erscheinend; durch H_2O zersetzlich unter Bildung von $TlBr_3.3TlBr$; wird durch SO_2 zu TlBr reduzirt; bei 100° ist das Gewicht konstant (Willm).

Thallobromat $TlBrO_3$ wird durch Zusatz der Lsg. von $KBrO_3$ zu $TlNO_3$ erhalten. Weisser, in warmem H_2O ziemlich wlösl. Niederschlag; aus heisser Lsg. kryst. feine Nadeln; im trockenen Rohre erh. unter schwacher Verpuffung zersetzlich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes; bei 100° wird es röthlich, dann schwarz, unlösl. in H_2O (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin 1864. 20).

Thallium und Jod.

Thalliumjodür.

TlJ; MG. 330,24; 100 Thle. enthalten 61,68 Tl, 38,32 J.

TlJ wird durch Erhitzen von Tl mit J, durch Fällen von Tl_2O-Salzen mit KJ erhalten (Crookes). Aus verd. Lsgn. gefällt citronengelb, aus heissen konz. Lsgn. orangegelb, jedoch bald sich lichter färbend; aus heisser Lsg. in Kaliumacetat gefällt bleibend orangegelbe, mikroskopische, reguläre Kryst. (Werther); bisweilen grüngelb, nach einiger Zeit citronengelb werdend (Willm); heiss gefälltes TlJ wird in H_2O suspendirt dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt grün ohne Aenderung der Zusammensetzung, durch Jodwasser, KJ wieder gelb: durch Erhitzen wird die trockene, grüne Verbindung zuerst gelb, bei stärkerem Erhitzen orangeroth, beim Schmelzen und Sublimiren ent-

stehen durchsichtige, rothe Kryst., die nach längerer Zeit gelb werden (Knösel, B. 1874. 576, 893); aus Lsg. in heissem KOH glänzende, rothe Krystallblättchen, die nach einiger Zeit gelb werden (Willm). 1 Thl. TlJ braucht zur Lsg. 4450 Thle. H_2O von 15°, 842 Thle. von 100° (Crookes), 20000 Thle. von 13,5°, 14654 Thle. von 19,4°, 11954 Thle. von 20°, 10842 bis 9110 Thle. von 23,4°, 5407 Thle. von 45° (Werther), 11676 Thle. von 16 bis 17°, 804 Thle. von 100° (Hebberling), 16000 Thle. von 16° (Lamy). In KJ-Lsg. viel schwerer lösl. als in H_2O, ebenso in Essigsäure (Carstanjen); 1 Thl. TlJ löst sich in 56336 Thln. Alk. von 85% bei 13,4° (Werther), in 18934 Thln. von 98% bei 19° (Hebberling).

SG. des gefällten TlJ 7,072 bei 15,5° (Clarke nach Versuchen von Twitchell, Am. 5. 240), des geschmolzenen 7,056 (Lamy). Bei 190° schön scharlachroth (Hebberling), schmilzt bei höherer T. zur schwarzrothen Flüss. (Crookes, Werther), die zur rothen, gelb werdenden, krystallin. Masse erstarrt (Hebberling, Knösel l. c.); in noch höherer T. unter theilweiser Zersetzung sublimirbar (Crookes); Sied. 806 bis 814° (Carnelley und Williams; Soc. 33. 281). Die Bildungswärme für (Tl, J) = 30180 cal., für (TlOHAq, HJAq) bei vollständiger Fällung = 31610 cal., für (Tl^2O, 2HJ) = 2TlJ + H_2O = 98560 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Durch verd. HCl, H_2SO_4, Alkalien wird TlJ nicht zersetzt; durch verd. HNO_3 beim Sied., durch konz. in der Kälte unter Abscheidung von J (Hebberling); Königswasser, auch Cl lösen es, ohne dass J frei wird (Willm); mit Zn und KOH, mit $AgNO_3$ und NH_3 gekocht, wird es vollständig zersetzt; mit KCN geschmolzen liefert es reines Tl (Werther).

Thalliumjodid.

TlJ_3; MG. 583,32; 100 Thle. enthalten 34,92 Tl, 65,08 J.

Aus Tl mit J und Ae. entsteht eine braune Lsg. von TlJ_3, die allmählich rhombische Kryst. abscheidet (Nicklès, J. Ph. [4] 1. 25); aus Tl_2O_3-Salz entsteht mit KJ ein Gemenge von TlJ und J (Werther), vielleicht ein unbeständiges TlJ_3 (Willm). Sehr llösl. in Ae.; enthält freies J, bläut Stärkepapier; wird an der Luft und im Lichte unter Verlust von J gelb unter Beibehaltung der Krystallform; in Rothglut sublimirt eine orangegelbe Verbindung, wohl TlJ (Nicklès). Die Bildungswärme von (Tl, J^3, Aq) wäre 10820 cal. (fictive Reaktion; Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

TlJ_3.KJ entsteht durch Kochen von TlJ mit alkoholischer Lsg. von KJ und J_2 bis zur vollständigen Auflösung; die ganz konz. Lsg. setzt grosse, schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe, kubische Kryst. ab; zum tiefrothen Pulver zerreiblich, aus Alk. umkrystallisirbar; wird durch H_2O unter Freiwerden von J zersetzt; bei Abschluss der Luft haltbar; zerfällt bei 50 bis 60° in TlJ, J und KJ; wird bei 100° vollständig zersetzt; im Vakuum von konstantem Gewichte (Willm, auch Johnson, Soc. 33. 183).

$2TlJ_3.3KJ.3H_2O$ entsteht aus TlJ, H_2O, J und KJ; schöne, stark

glänzende, schwarze, reguläre Octaëder mit Würfelflächen, mit rother Farbe durchscheinend, zum rothen Pulver zerreiblich; wird von H_2O theilweise unter Abscheidung von TlJ und J zersetzt (Rammelsberg, B. 1870. 276).

$TlJ_3.NH_4J$. Darstellung nicht angegeben; rothe Tafeln, durch H_2O zersetzlich; verliert bei 100° 2 At. J und wird gelb (Nicklès l. c.).

$TlJ_3.5TlJ$ entsteht durch Erwärmen von TlJ mit konz. HJ und J und Abdampfen bei 70° zur Trockne; durch Digestion von TlJ mit überschüssiger Lsg. von J in Ae.; durch Lösen von TlJ in einer Lsg. von J in absolutem Alk., Verdunsten über H_2SO_4 und Auswaschen des Rückstandes mit absolutem Alk.; durch Fällen eines lösl. Tl_2O_3-Salzes mit $TlJ_3.KJ$; durch längeres Stehen der Lsg. bilden sich grössere Kryst., aus verdünnteren Lsgn. entsteht ein deutlich krystallin., glänzender Niederschlag, der aus mikroskopischen, völlig undurchsichtigen, rhombischen Tafeln besteht. Durch Kochen mit Alk. tritt Zersetzung in TlJ ein; KJ verhält sich ähnlich; SO_2 scheidet ebenfalls TlJ ab; durch Zn und NH_3 wird alles Tl gefällt, das J vollständig gelöst (Jörgensen, J. pr. [2] 6. 82; vergl. auch Knösel, B. 1874. 576, 893).

$2TlJ_3.CuJ_2.4NH_3$. Durch mässiges Uebersättigen einer Lsg. von TlJ in mit J versetzter HJ mit NH_3 und Zusatz derselben zu einer schwach erw., ziemlich verd. Lsg. von $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$ fallen schöne glänzende, braunrothe, oft 1 cm lange Nadeln aus, die schnell mit H_2O zu waschen und über $CaCl_2$ zu trocknen sind; bei längerem Waschen mit H_2O, auch durch NH_3, in dem die Verbindung zum Theil lösl. ist, zersetzlich; in Alk. mit grüngelber Farbe lösl.; bei 120° tritt Zersetzung ein, der Rückstand besteht aus TlJ und Cu_2J; beim Erwärmen mit Zn und H_2O geht alles J in Lsg., Tl und Cu werden als Metalle gefällt (Jörgensen l. c.).

Thallojodat $TlJO_3$ entsteht durch Vermischen von Lsgn. von $TlNO_3$ und KJO_3 als weisser, auch in warmem H_2O wlösl. Niederschlag, kryst. beim Erkalten der wässerigen Lsg. in feinen Nadeln (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin 1864. 20); aus TlOH mit Lsg. von HJO_3 oder eines lösl. Jodates; kaum lösl. in H_2O, schwerlösl. in HNO_3 (Rammelsberg, B. 1870. 276); bis 150° unverändert, schmilzt in höherer T. zur braunen Flüss., entwickelt J und O, wobei TlJ sublimirt und Tl_2O zurückbleibt (Rammelsberg); wird beim Erhitzen unter Entwickelung von J zersetzt, lässt geschmolzenes TlJ und einen schwarzen Körper, wahrscheinlich Tl_2O_3 zurück (Oettinger); aus der wässerigen Lsg. fällt $NaHSO_3$ TlJ (Rammelsberg); in HCl, H_2SO_4 wenig NH_3, in heisser HNO_3 lösl., in Alk. unlösl. (Oettinger).

Thallijodat $2Tl(JO_3)_3.3H_2O$ wird durch Erwärmen von frisch gefälltem $Tl_2O_3.H_2O$ mit wässeriger Lsg. von HJO_3 als bräunlichgraues, schweres, krystallin., durch H_2O unveränderliches, in HNO_3 schwerlösl. Salz erhalten; beim Erhitzen verliert es H_2O, verhält sich sonst wie $TlJO_3$; durch Alkalien leicht zersetzlich (Rammelsberg l. c.).

Thalloperjodat. Aus TlOH-Lsg. und Ueberjodsäure oder durch Wechselwirkung von Tl_2O-Salzen und $K_4J_2O_9.3H_2O$ entsteht ein weisser, bald gelb werdender Niederschlag, der beim Trocknen in ein Gemenge von $TlJO_3$ und $Tl(JO_3)_3$ übergeht (Rammelsberg l. c.).

Thalliperjodat $3Tl_2O_3.J_2O_7.30H_2O$ oder $10Tl_2O_3.3J_2O_7.90H_2O$ entsteht durch Eintragen von $Tl_2O_3.H_2O$ in eine Lsg. von Ueberjodsäure; schweres, hellbraunes Pulver (Rammelsberg l. c.).

Thallium und Fluor.

Thalliumfluorür TlFl entsteht durch Absättigen von wässeriger HFl mit Tl_2CO_3 und Sublimiren des wasserhaltigen Salzes in einem Strome von HFl als glänzend weisses, am Lichte sich schwärzendes, krystallin. Sublimat (Kuhlmann, C. r. 58. 1037); durch Lösen von TlOH in wässeriger HFl, Abdampfen zur Trockne und Verdunsten der wässerigen Lsg. als stark glasglänzende, farblose Octaëder (Buchner, A. W. 52. 2. Abth. 644). 1 Thl. löst sich in 1,25 Thln. H_2O von 15°, viel weniger in heissem H_2O, wlösl. in Alk.; die Lsg. reagirt alkalisch; schmilzt beim Erhitzen, erstarrt farblos, krystallin.; in höherer T. flüchtig, färbt sich im Lichte violett; an der Luft unveränderlich (Buchner l. c.).

$2TlFl.H_2O$ (?). Das Metall wird von HFl nur schwer angegriffen; durch Lösen von Tl_2CO_3 in wässeriger HFl entsteht wasserhaltiges, am Lichte unveränderliches, in klinorhombischen Prismen (Descloizeaux) kryst. Salz, das nach dem Umkrystallisiren noch sauer reagirt, an der Luft unter Abgabe von HFl sich zersetzt (Kuhlmann l. c.); beim Abkühlen einer Lsg. von Tl_2CO_3 in HFl scheiden sich schöne, weisse, hexagonale, zerfliessliche Tafeln ab, die Glas angreifen; beim Erhitzen schmelzbar und flüchtig; bei 100° geben sie 5,3 % H_2O und HFl ab, berechnet für $2TlFl.H_2O$ 3,88% H_2O (Willm).

TlFl.HFl. Das saure Salz wird durch Verdunsten einer mit überschüssiger wässeriger HFl versetzten Lsg. von TlFl in Form von luftbeständigen, glänzenden, regulären Kryst. erhalten; unveränderlich bei 100°, gibt in höherer T. TlFl und HFl; lösl. in gleichen Theilen H_2O zur sauer reagirenden Flüss. (Buchner l. c.).

$TlFl_3$ (?). Durch Lösen von frisch gefälltem $Tl_2O_3.H_2O$ in konz. HFl, auch aus $Tl(NO_3)_3$ mit HFl, entsteht eine in H_2O, kalter HCl unlösl. dunkelolivengrüne Substanz; in höherer T. braun werdend, schmelzbar, beim Erkalten weiss erstarrend; in hoher T. flüchtig, vielleicht als TlFl (Willm).

Thallium und Schwefel.

Thalliumsulfür.

Tl_2S; MG. 439,38; 100 Thle. enthalten 92,72 Tl, 7,28 S.

Bildung. Durch Fällen einer alkalischen oder essigsauren Lsg. von Tl_2O mit H_2S oder $(NH_4)_2S$ (Crookes; Lamy) als amorpher Niederschlag; aus einer mit einer Spur H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von Tl_2SO_4 in der Kälte mit H_2S krystallin. (Hebberling); durch Schmelzen

von amorphem Tl_2S oder von Tl_2 mit S, wozu Gebläsefeuer erforderlich ist, als krystallin. Masse (Carstanjen, J. pr. 102. 65, 129); bei längerem Kochen einer alkalischen Tl_2O-Salzlsg. mit $Na_2S_2O_3$ (Carstanjen); durch Reduktion von Tl_2SO_4 mit KCN (Crookes).

Eigenschaften. Tiefbrauner (Crookes), schwarzer (Lamy) Niederschlag, beim Kochen sich leicht zusammenballend; durch Schmelzen schwarze, glänzende, spröde, krystallin. Masse, jedoch keine deutlichen Kryst. (Carstanjen); das aus Tl_2SO_4 mit H_2S dargestellte bildet kleine, stark glänzende, schwarzblaue Blättchen, mikroskopische Tetraëder und Zwillinge, ist schwerer oxydirbar als amorphes (Hebberling); unlösl. in H_2O, $(NH_4)_2S$, NH_3, ätzenden und kohlensauren Alkalien, KCN, wlösl. in wässeriger Oxalsäure (Crookes), Essigsäure (Crookes; Hebberling). llösl. in H_2SO_4, HNO_3 (Crookes; Willm), schwerer lösl. in HCl (Crookes): an der Luft oxydirbar zu Tl_2SO_4 (Lamy). Durch Erwärmen verglimmt feuchtes Tl_2S mitunter bei T. des Wasserbades (Hebberling); bei Luftabschluss erh. schmilzt es in hoher T. (Carstanjen); beim Glühen im H-Strome wird es zersetzt (Carstanjen). SG. des geschmolzenen ca. 8 (Lamy). Die Bildungswärme für $(Tl^2,S) = 21660$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354); bei Bildung aus Nitrat nach $(2TlNO^3Aq, H^2SAq) = 14190$ cal., aus Oxydul nach $(T^2O,H^2SAq) = 38460$ cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1). Vereinigt sich mit Tl_2S_3 zu mehreren Verbindungen (Carstanjen; R. Schneider).

Thalliumsulfid.

Tl_2S_3; MG. 503,34; 100 Thle. enthalten 80,94 Tl, 19,06 S.

Entsteht nur durch Zusammenschmelzen von Tl_2 mit mehr als 3 At. S und Verdampfen des Ueberschusses bei Luftabschluss (Carstanjen); ob der durch Fällung einer ammoniakalischen Lsg. von Tl_2O_3 mit H_2S oder $(NH_4)_2S$ entstehende braune Niederschlag (Strecker, A. 135. 207), der beim Kochen unter H_2O zur metallglänzenden Kugel schmilzt, Tl_2S_3 ist, ist fraglich. Schwarze, amorphe, leicht schmelzbare Masse; bei Sommer-T. weich, zu Fäden ziehbar, unter 12° spröde, von glasigem Bruche; verd. H_2SO_4 löst nur in der Wärme ohne Abscheidung von S; gibt an CS_2 keinen S ab; zersetzt sich beim Glühen im H-Strome (Carstanjen).

Verbindungen mit Metallsulfiden. **$Tl_2S_3.K_2S$** entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Tl_2SO_4 oder TlCl mit 6 Thln. trockenem K_2CO_3 und 6 Thln. S über dem Gebläse und Behandeln der erkalteten Schmelze mit H_2O. Dunkelcochenillerothes Krystallpulver, aus scharf ausgebildeten, gelbrothen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln bestehend, von lebhaftem Glanze; SG. 4,263; bei gewöhnlicher T. luftbeständig; schmilzt beim Erhitzen zur schwarzbraunen Flüss., die bei schwacher Rothglut nur eine Spur S abgibt, beim Erkalten undeutlich krystallin. erstarrt; beim Erhitzen im H-Strome entweicht die Hälfte S unter Bildung von Tl_2S und K_2S (Schneider l. c.); an der Luft erh. färbt es sich dunkel schwarzbraun; sintert, ohne zu schmelzen, stark zu-

sammen; oxydirt sich dabei theilweise zu Sulfat; H_2O, auch heisse NH_3-Flüss. und KOH-Lsg. sind ohne Wirkung; HCl, auch verd. H_2SO_4 zersetzen es beim Erwärmen unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von Tl_2S-haltigem TlCl; heisse HNO_3 scheidet S ab; $AgNO_3$ färbt die Verbindung stahlblau, wobei Ag an Stelle des K, theilweise auch des Tl tritt, ohne jedoch die Form der Kryst. zu verändern.

$2Tl_2S_3.Tl_2S$ entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Tl_2SO_4 mit 6 Thln. trockenem Na_2CO_3 und 6 Thln. S über dem Gebläse; nach dem Erkalten gibt die homogene, braune Masse beim Behandeln mit H_2O ein gelbes Pulver, das sich zuerst in ein Haufwerk voluminöser Flocken, frei von Na_2S, sodann in ein dunkelbraunes, amorphes, glanzloses, an der Luft beständiges Pulver verwandelt; bei Luftabschluss schmilzt es ohne Abgabe von S und erstarrt krystallin.; bei stärkerem Erhitzen, besonders im H-Strome erfolgt Abgabe von S und Bildung von Tl_2S; durch Säuren wird es zersetzt unter Abscheidung von S und Entwickelung von H_2S (R. Schneider, J. pr. [2] 9. 209; 10. 55).

$Tl_2S_3.Tl_2S$ wird durch Zusammenschmelzen von 2 At. Tl mit mehr als 1 und weniger als 3 At. S als leicht schmelzbare, schön kryst. Verbindung von wechselndem Gehalte an Tl_2S_3 und Tl_2S erhalten; im H-Strome bei höherer T. zersetzlich (Carstanjen).

$3Tl_2S_3.5Tl_2S$, durch Fällen von $TlCl_3.3TlCl$ mit $(NH_4)_2S$ entstehender braunschwarzer bis schwarzer Niederschlag, viel leichter schmelzbar als Tl_2S; kryst. beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung in grossen, grauschwarzen Säulen; verd. H_2SO_4 zersetzt es in der Kälte fast nicht, in der Wärme nur langsam (Carstanjen).

Thallothiosulfat.

$Tl_2S_2O_3$ fällt aus nicht zu verd. Lsgn. von Tl_2O-Salzen mit $Na_2S_2O_3$ als weisser, krystallin. Niederschlag, lösl. in siedendem H_2O, beim Abkühlen daraus kryst. (Crookes; Hebberling).

$2Tl_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3.8H_2O$ entsteht auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$ zu ziemlich konz. Lsg. von $TlNO_3$, bis der erst entstehende Niederschlag sich wieder löst; kryst. in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln (Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1875).

$2Tl_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3.10H_2O$ scheidet sich beim Erkalten einer Lsg. von TlCl in kochender Lsg. von $Na_2S_2O_3$ in langen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die mit kaltem H_2O gewaschen werden; aus heissem H_2O umkrystallisirbar; bei 120° wasserfrei, beim Glühen bei Luftabschluss entstehen Na_2S, Na_2SO_4 und geschmolzenes, lebhaft glänzendes, schwer oxydirbares Tl_2S (Werther).

Thallosulfit.

Tl_2SO_3 bildet sich beim Vermischen einer heissen Lsg. von 20 g Tl_2SO_4 in 80 ccm H_2O und einer 40%igen Lsg. von 13 g Na_2SO_3 als feinkörniger, krystallin. Niederschlag, der aus kurzen, derben Säulen besteht, durch Abgiessen der überstehenden Flüss., Dekantiren mit 50%igem Alk. und Waschen mit absolutem Alk. auf dem Saugfilter

gereinigt wird. Weiss, mit einem Stiche ins Gelbliche, lösl. in 30 Thln. H_2O von 15,5°, reichlich lösl. in heissem H_2O; kryst. aus wässeriger Lsg. in federförmig vereinigten Nadeln; SG. 6,4273 bei 19,8°; in 50 %igem Alk. wlösl. Durch Erhitzen im H-Strome wird es dunkelgelb, dann plötzlich schwarz unter Bildung von Tl_2SO_4, Tl_2S und metallischem Tl (Seubert und Elsen, Z. anorg. Ch. **2**. 434).

Thallosulfat.

Tl_2SO_4; MG. 503,22; 100 Thle. enthalten 84,13 Tl_2O, 15,87 SO_3.

Bildung. Beim Abdampfen der Lsgn. von TlCl oder $TlNO_3$ mit H_2SO_4 (Crookes); durch Lösen von Tl in heisser H_2SO_4 (Lamy). Nach Krause (D. **217**. 323) sollen beim Kochen von TlCl mit verd. Lsg. von Na_2SO_4 Tl_2SO_4 und NaCl entstehen; nach Nietzki (D. **219**. 262) ist das nicht der Fall, sondern es löst sich TlCl in Na_2SO_4-Lsg. nur reichlicher als in reinem H_2O, beim Abkühlen kryst. alles TlCl bis auf 0,4 % wieder aus.

Eigenschaften. Schöne, farblose Prismen (Lamy), mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ wahrscheinlich isomorph (Pasteur, A. ch. [3] **67**. 408; Descloizeaux); über Messungen der rhombischen Kryst. vergl. v. Lang (A. **128**. 76), Werther (l. c.), Descloizeaux (A. ch. [4] **17**. 313). SG. für kryst. 6,603, für geschmolzenes und erstarrtes 6,77 (Lamy). 1 Thl. löst sich in 21,1 Thln. H_2O von 15° (Crookes), in 20,8 Thln. von 18°, in 8,7 Thln. von 62° (Lamy), in 5,4 Thln. von 100° (Crookes), in 5,22 Thln. von 101,2° (Lamy); die Lsg. reagirt neutral. Die Bildungswärme für $(Tl^2,S,O^4) = 220980$ cal., für $(Tl^2,O^2,SO^2) = 149900$ cal., für $(Tl^2O,SO^3) = 75500$ cal., für $(2TlOH\,Aq,H^2SO^4Aq) = 31130$ cal.; die Lösungswärme $= -8280$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354). Dekrepitirt beim Erhitzen (Lamy), nicht (Carstanjen); bei Rothglut schmelzbar ohne Zersetzung, zum durchsichtigen Glase erstarrend (Lamy); im verschlossenen Gefässe längere Zeit heller Rothglut ausgesetzt, verliert es nicht an Gewicht (Crookes), im offenen Gefässe oder über dem Gebläse erh. entwickelt es SO_2 und gibt Tl_2O_3 (Carstanjen); kleine Mengen sind im offenen Pt-Tiegel über dem Gebläse binnen 20 Minuten ganz flüchtig (Boussingault, C. r. **64**. 1159); im H-Strome geglüht schmilzt es, schwärzt sich, entwickelt S und hinterlässt ein Gemenge von Tl, Tl_2S und unverändertem Tl_2SO_4 (Carstanjen); mit KCN geschmolzen liefert es metallisches Tl (Crookes).

Thallohydrosulfat, Saures Sulfat $TlHSO_4.3H_2O$. Beim Eindampfen von TlCl oder Tl_2SO_4 mit H_2SO_4 entsteht ein saures Salz (Crookes); auch beim Erhitzen von $Tl_2(SO_4)_3.7H_2O$ auf 400°, indem aus der geschmolzenen Masse O und SO_3 entweichen (Lamy); setzt sich aus stark sauren Lsgn., nach Monaten (Oettinger, On the combin. of Thallium; Berlin **1864**. 26), auch schon nach wenigen Tagen ab, nachdem zuerst Tl_2SO_4 auskryst. ist (Carstanjen); aus einer Lsg. von Tl in überschüssiger konz. H_2SO_4 wird es durch wenig H_2O als weisses, scheinbar amorphes Pulver gefällt (Carstanjen). Schmilzt zuerst ruhig, entwickelt sodann H_2SO_4 und hinterlässt Tl_2SO_4 (Carstanjen).

Verbindungen mit Sulfaten. $Tl_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ entsteht durch Verdunsten der gemischten Lsgn. (Willm); farblose, monokline, luftbeständige Kryst. (Werther); schmilzt weit unter Rothglut, zersetzt sich erst in lebhafter Glühhitze; in H_2O llösl.; zersetzt sich beim Umkrystallisiren fast ganz (Werther), nur theilweise (Willm).

$Tl_2SO_4.ZnSO_4.6H_2O$ kryst. aus äquimolekularen Mischungen (Willm), nur bei Anwendung von viel überschüssigem $ZnSO_4$ (Werther), bildet sich mitunter bei der Fällung von Tl aus Tl_2SO_4 mit Zn (Willm). Farblose, lebhaft glasglänzende, luftbeständige, monokline Kryst.; Messungen derselben bei Werther (J. pr. 92. 633) und Descloizeaux (A. ch. [4] 17. 315). Bei 120° H_2O-frei, bis 300° nicht zersetzlich, schmilzt unter Rothglut; zersetzt sich in noch höherer T. (Werther).

$Tl_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$, kleine, blassgrüne, monokline Kryst.; beim Umkrystallisiren sehr zersetzlich; verliert sein H_2O bei 100° zum Theil, bei 185° ist es wasserfrei (Willm, A. ch. [4] 5. 55).

$3Tl_2SO_4.Ce_2(SO_4)_3$ bildet sich durch Vermischen der ges. Lsgn. beider Salze als feinkörnig krystallin. Niederschlag (Zschiesche, J. pr. 107. 98).

$Tl_2SO_4.Ce_2(SO_4)_3.2H_2O$ fällt aus mässig verd. Lsg. von Tl_2SO_4 und überschüssigem $Ce_2(SO_4)_3$ beim Erwärmen; körnige Krystallkrusten (Zschiesche l. c.; Delafontaine, Wurtz Dictionn. Paris 1869. 1. 797).

$3Tl_2SO_4.Di_2(SO_4)_3$ und

$Tl_2SO_4.Di_2(SO_4)_3.2H_2O$ entstehen wie die entsprechenden Ce-Verbindungen (Zschiesche l. c.).

Thalliumalaun, $Tl_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ findet sich in Spuren im Kaliumalaun von der Insel Vulcano (Cossa, G. 1878. 235); kryst. leicht aus der gemischten Lsg. von Thallosulfat und Aluminiumsulfat; bildet sich auch aus metallischem Al in Lsg. von Tl_2SO_4 (Cossa, Nuovo Cimento [2] 3. 75). Glänzende, farblose, reguläre Kryst., Octaeder und Würfel (Pasteur l. c.; Lamy; Willm). SG. bei 22° 2,320, nach einmaligem Pressen unter 20000 Atm. bei 16,5° 2,314, nach zweimaligem bei 18,0° 2,314 (Spring, Bl. de l'acad. Belg. [3] 6. 507); 2,329 (Soret und Duparc, Arch. des sc. phys. et natur. Genève 21. 90). Der Ausdehnungskoeffizient, in Xylol untersucht, ist zwischen 0 und 50° 0,00002887, somit kleiner als der des Kaliumalauns, der 0,00004571 ist; in Luft ist das Verhältniss gerade umgekehrt; und scheint dies auf eine Dissociation des Alauns in Luft hinzudeuten (Spring, Sur un nouveau dilatomètre différential. Brüssel 1883; J. 1883. 52); wird der Alaun vorher auf 60 bis 70° erw., so ist die Ausdehnung in Luft zwischen 0 und 50° ziemlich gleichmässig, ohne zu erw., ist sie zwischen 0 und 20° regelmässig, wird aber über 40° auf einmal sehr stark (Spring, B. 1884. 404).

$Tl_2SO_4.Al_2(SO_4)_3 + 3[K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3] + 96H_2O$ wurde durch Umkrystallisiren eines zufällig erhaltenen, FeO und Tl_2O enthaltenden Alauns erhalten (Lamy).

$Tl_2SO_4.FeSO_4.H_2O$, blassgrüne, glänzende, monokline Kryst.; Messungen derselben bei Werther (J. pr. 92. 134); verliert bei 120° alles H_2O; oxydirt sich schon weit unter Rothglut unter Bildung von Fe_2O_3, ohne dass Tl_2SO_4 (Werther) sich verflüchtigt; H_2SO_4 entweicht

dabei (Willm); sintert, ohne zu schmelzen, verwittert nicht, bildet sich schwierig, beim Lösen ziemlich zersetzlich (Willm; Werther).

Eisenthalliumalaun $Tl_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$ wurde von Nicklès (J. Ph. [3] 45. 24) zufällig erhalten; scheidet sich aus einer mit H_2SO_4 versetzten Lsg. von Tl_2SO_4 und $FeSO_4$ nach dem Oxydiren mit HNO_3 nach einigen Tagen ab (Willm; Crookes und Church, Ch. N. 9. 205). Hell amethystrothe Octaëder (Nicklès) mit anderen Kombinationen (Willm); spaltbar nach 0 (Miller, Ch. N. 9. 205); llösl., schmilzt unter 100° im Krystallwasser, erstarrt zum spröden, in H_2O nur langsam und nicht klar sich lösenden Glase (Nicklès); verwittert sehr leicht, wird dabei ockergelb, verliert das ganze H_2O bei 155° (Willm).

$Tl_2SO_3.Ni_2SO_4.6H_2O$, grüne, undurchsichtige, monokline Kryst.; luftbeständig, verliert bei 100° kein H_2O, bei 150° nicht alles (Willm); alles bei 120° (Werther); wird bei 300° noch nicht zersetzt, schmilzt unter Rothglut, zersetzt sich erst in noch höherer T. Das geschmolzene Salz ist orangeroth, erstarrt gelblich, lässt sich aus wenig H_2O umkryst. (Werther).

Chromthalliumalaun $Tl_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$ entsteht durch Reduktion von $Tl_2Cr_2O_7$ mit SO_2 und Verdunsten der Lsg. (Willm), aus Tl_2CrO_4 durch Verdunsten der konz., mit H_2SO_4 versetzten Lsg., auch durch Reduktion von Tl_2Cr_4 mit Alk. bei Gegenwart von H_2SO_4 (Carstanjen). Fast schwarze, im durchfallenden Lichte rothe reguläre Octaëder, dem Kaliumchromalaun sehr ähnlich (Carstanjen; Willm).

Thallisulfat.

$Tl_2(SO_4)_3.7H_2O$ bildet sich beim Abdampfen einer Lsg. von $Tl_2O_3.H_2O$ in H_2SO_4 als Krystallkörner (Crookes); als dünne farblose Blättchen, die durch Abpressen von der Mutterlauge zu befreien sind (Strecker, A. 135. 207); wird durch H_2O schon in der Kälte unter Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$ zersetzt; schmilzt in höherer T. (Crookes). Bei 220° geht alles H_2O, auch mechanisch anhängende H_2SO_4 weg, in höherer T. entweichen H_2SO_4, SO_3 und O, Tl_2SO_4 bleibt zurück (Strecker; Crookes).

$Tl_2(SO_4)_3$ entsteht beim Kochen von Tl_2SO_4 mit BaO_2 oder PbO_2 und Eindampfen als krystallin. Salz (?) (Willm).

$Tl_2O_3.2SO_3.5H_2O$. Beim Lösen von $Tl_2O_3.H_2O$ in warmer, mässig konz. H_2SO_4 und Abkühlen kryst. feine Nadeln des basischen Salzes, dann Kryst. des $Tl_2O.Tl_2O_3$-Sulfates aus (Willm).

$Tl_2O_3.2SO_3.3H_2O$ bildet sich neben $Tl_2O.Tl_2O_3$-Sulfat als amorpher Körper (Willm).

Verbindungen mit Sulfaten. **$Tl_2O_3.2K_2O.4SO_3$.** Die Lsg. von $Tl_2O_3.H_2O$ in verd. H_2SO_4 gibt auf Zusatz einer Lsg. von $KHSO_4$ eine zusammenhängende Kruste harter, farbloser Kryst.; in verd. H_2SO_4 in der Wärme sehr schwer lösl., wird durch H_2O oberflächlich unter Braunfärbung zersetzt (Strecker l. c.).

$Tl_2(SO_4)_3 . Na_2SO_4$ wird wie voriges mit Lsg. von Na_2SO_4 dargestellt; farblose Krystallnadeln, die mit H_2O gewaschen, abgepresst und getrocknet werden (Strecker l. c.).

$Tl_2(SO_4)_3 . Tl_2SO_4$. Durch Theilung einer Lsg. von Tl_2SO_4 in zwei gleiche Theile, Oxydiren des einen mit Cl, Fällen von $Tl_2O_3 . H_2O$ daraus, Lösen dieses in H_2SO_4 und Vereinigen mit dem andern Theile der Tl_2SO_4-Lsg. entstehen reguläre Kryst., Würfel und Octaëder, die als wasserfreier Alaun zu betrachten sind (Lepsius, aus Vers. deutsch. Naturf. und Aerzte 63. 2. 103; Ch. C. 1891. 1. 694).

$3Tl_2O_3 . 2Tl_2O . 12SO_3 . 25H_2O$ entsteht neben dem basischen Sulfate $Tl_2O_3 . 2SO_3 . 5H_2O$; durchsichtige, prismatische, verwitternde Kryst. (Willm).

$Tl_2(SO_4)_3 . Ag_2SO_4$ mit dem analogen Tl_2O-Salz isomorph (Lepsius).

Thallodithionat $Tl_2S_2O_6$ kryst. bei raschem Verdampfen der Lsg. in zusammengewachsenen tafelförmigen Kryst., bei langsamem Verdunsten über H_2SO_4 in glasglänzenden Individuen (Werther); monosymmetrisch wie K-Salz, mit dem es zusammen kryst.; wenn wenig K-Salz vorhanden, sind die Kryst. monosymmetrisch, bei mehr K-Salz rhombisch, bei Ueberschuss desselben hexagonal; auch mit wenig SrS_2O_6 kryst. es rhombisch, ebenso mit K- und Sr-Salz zugleich (Fock, Z. Kryst. 6. 161); kryst. triklin. SG. 5,573 (Wyrouboff, P. A. [2] Beibl. 8. 802); bei schwachem Glühen verliert es 1 Mol. SO_2 (Werther).

Ein Doppelsalz mit NiS_2O_6 ist fraglich (Werther).

Verbindungen mit Se und Te siehe bei diesen.

Thallium und Stickstoff.

Thallonitrat $TlNO_3$; MG. 531,18; 100 Thle. enthalten 79,70 Tl_2O, 20,30 N_2O_5. Metallisches Tl löst sich am leichtesten in HNO_3; sehr verd. HNO_3 entwickelt dabei H, konzentrirtere bildet auch $NH_4 . NO_3$ und eine kleine Menge Tl_2O_3-Salz (Carstanjen); auch durch Lösen von Tl_2CO_3 in HNO_3 (Lamy). Ziemlich grosse, meist milchweisse Säulen; rhombisch; Messungen siehe bei Descloizeaux (A. ch. [4] 17. 318) und Miller (Phil. Mag. [4] 31. 153). SG. 5,55 (Lamy); schmilzt bei ca. 205° unter Abscheidung von vorhandenem Tl_2O_3; zersetzt sich nicht (Crookes); in starker Glühhitze bilden sich Tl_2O_3 und $TlNO_2$ und eine flüchtige Tl-Verbindung (Carstanjen); 1 Thl. löst sich in 9,4 Thln. H_2O von 15° (Crookes), in 10,3 Thln. von 18°, in 2,3 Thln. von 58°, in 0,17 Thln von 107° (Lamy); reagirt neutral; in Alk. unlösl. (Lamy). Die Bildungswärme für $(Tl,N,O^3) = 58150$ cal. für $(Tl,O,NO^2) = 60155$ cal., für $(Tl^2,O,2HNO^3Aq) = 2TlNO_3Aq = 66540$ cal.; die Lösungswärme = — 9970 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 354).

Thallinitrat $Tl(NO_3)_3 . 4H_2O$, auch $Tl(NO_3)_3 . 3H_2O$. Das $Tl_2O_3 . H_2O$ löst sich in konz. HNO_3 (SG. 1,40) reichlich (Strecker), sehr langsam (Willm); die Lsg. kann mit ziemlich viel H_2O unter Trübung verd. werden (Strecker). Farblose, mitunter sehr grosse, gut ausgebildete, durchsichtige, zerfliessliche Kryst., die sich mit H_2O, auch beim Er-

hitzen auf 100° (Strecker), schon unter 100° (Willm) zersetzen; den höheren H_2O-Gehalt fand Willm, den niedrigeren Strecker.

Thallium und Phosphor.

Phosphorthallium. Nach Lamy vereinigen sich die beiden Elemente in höherer T.; nach Carstanjen (J. pr. **102.** 65, 129) erfolgt die Vereinigung nicht beim Zusammenschmelzen, auch nicht im CO_2-Strome; ferner nicht beim Eintragen von P in geschmolzenes Tl, derselbe verbrennt vielmehr und das Tl wird explosionsartig herausgeschleudert. Geschmolzenes Tl überzieht sich im P-Dampf mit einer dünnen Schicht einer blasigen, schwarzen Substanz (Flemming, Z. **1868.** 292); ob diese ein Phosphid ist, bleibt fraglich. Durch Reduktion von Tl_3PO_4 mit Kohle oder durch H entsteht kein Phosphid (Carstanjen). Auf Tl_2O-Salze ist P ohne Wirkung; in einer Lsg. von TlOH bedeckt er sich mit einem schwarzen Ueberzug; beim Erhitzen unter Druck bildet sich dieselbe schwarze Substanz neben etwas PH_3 und H_3PO_3 (Flemming). Aus Tl_2SO_4-Lsg. fällt PH_3 ein schwarzes, luftbeständiges Pulver, das nach Crookes Phosphid ist.

Thallohypophosphate. Neutrales Thallohypophosphat $Tl_4P_2O_6$ entsteht durch Neutralisiren einer heissen Lsg. von $H_4P_2O_6$ mit Tl_2CO_3 in seidenglänzenden, feinen Nadeln (Rammelsberg; A. B. **1891.** 369). Beim Vermischen der siedenden Lsgn. von äquivalenten Mengen von Tl_2SO_4 und $Na_2H_2P_2O_6$ und Abkühlen fällt es in feinen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus; kaum lösl. in H_2O; schmilzt bei ca. 250° unter Wärmeentwickelung und Schwarzfärbung, jedoch ohne Gewichtsverlust; die schwarze Masse ist $2TlPO_3 + 2Tl$, enthält Metallkügelchen in Metaphosphat eingebettet; im Sonnenlichte färbt sich das weisse Salz unter Zersetzung blau (Joly, C. r. **118.** 649).

Saures Thallohypophosphat $2Tl_2H_2P_2O_6 . Tl_4P_2O_6$ wird durch Neutralisiren einer Lsg. der Säure zur Hälfte als kleine, starkglänzende Kryst. erhalten (Rammelsberg l. c.). Durch genaue Neutralisation von $H_4P_2O_6$ mit Tl_2CO_3 bei Gegenwart von Methylorange oder durch Wechselzersetzung von Tl_2SO_4 in siedender Lsg. mit $BaH_2P_2O_6$ entstehen farblose, durchsichtige Kryst., $Tl_2H_2P_2O_6$, die ohne Gasentwickelung unter 200° schmelzen; die Lsg. der Schmelze enthält ein Phosphit und reduzirt $AgNO_3$-Lsg. (Joly, C. r. **118.** 649).

Thalloorthophosphate. Neutrales Thalloorthophosphat Tl_3PO_4 fällt aus $TlNO_3$-Lsg. auf Zusatz von überschüssiger H_3PO_4 und NH_3 (Crookes); aus ges. Lsg. von Tl_2SO_4 mit ges. Lsg. von Na_2HPO_4 (Lamy); aus selbst sehr verd. Lsgn. von Tl_2O-Salzen beim Zufügen von Na_2HPO_4 und einem Tropfen NH_3, besonders beim Schütteln (Carstanjen); durch Zusammenschmelzen von Tl_2CO_3 und $NaPO_3$ (Lamy); durch Zusatz von ätzendem Alkali zu den Lsgn. von Tl_2HPO_4 und TlH_2PO_4; Alkalikarbonat oder ein Gemenge derselben mit ätzendem Alkali gibt keine Fällung (Lamy). Weisser, seideglänzender, krystallin. Niederschlag, durch Schmelzen oft Nadeln von 1 bis 2 cm Länge (Lamy);

wasserfrei; die Lsg. reagirt alkalisch (Crookes; Lamy). Schmilzt in höherer T. zur braunen Flüss., die beim Erkalten orange, dann weiss wird, krystallin. erstarrt (Crookes). SG. des geschmolzenen 6,89 bei 10° (Lamy). 1 Thl. löst sich in 201,2 Thln. H_2O von 15°, 149 Thln. von 100° (Lamy); in NH_4-Salzen llösl. (Carstanjen); in Alk. ganz unlösl. (Lamy).

$Tl(NH_4)_2PO_4.(NH_4)_3PO_4$, Ammoniumdoppelsalz, kryst. aus der zur Syrupdicke eingedampften Mutterlauge des Tl_3PO_4 in wasserfreien, durchsichtigen, quadratischen Prismen; bei 110° unveränderlich; sehr llösl. in H_2O (Lamy und Descloizeaux; A. ch. [4] 17. 310); ist nach Rammelsberg (B. 1870. 276) ein Gemenge der beiden isomorphen Salze Tl_2HPO_4 und $(NH_4)_2HPO_4$.

Dithallomonohydroorthophosphat Tl_2HPO_4 bildet sich neben dem folgenden beim Absättigen von H_3PO_4 mit Tl_2CO_3. Farblose Kryst., schwerer schmelzbar und weniger in H_2O lösl. als das folgende; beim Kochen mit H_2O zum Theil in Tl_3PO_4 und TlH_2PO_4 zerlegt (Lamy).

$Tl_2HPO_4.{}^1/_2H_2O$ entsteht durch Sättigen von H_3PO_4 mit Tl_2CO_3 in Siedehitze; aus der zur Syrupdicke eingedampften Flüss. bilden sich glasglänzende, rhombische Tafeln (Lamy und Descloizeaux); die Kryst. sind mit denen von $NaH_2PO_4.H_2O$ isomorph, weshalb Rammelsberg (l. c.) auch für das Tl-Salz den Gehalt von 1 Mol. H_2O für wahrscheinlicher hält. Verliert bei 200° das Krystallwasser, in dunkler Rothglut das Konstitutionswasser, unter Bildung von $Tl_4P_2O_7$; sehr llösl. in H_2O; Lsg. reagirt alkalisch; unlösl. in Alk. Aus sehr konz. Lsg. scheidet HNO_3 krystallin. $TlNO_3$ ab (Lamy).

Thallodihydroorthophosphat TlH_2PO_4 entsteht aus den beiden vorigen Salzen durch Zusatz von H_3PO_4 bis zur sauren Reaktion; auch durch Uebersättigen von Tl_2CO_3 mit H_3PO_4 in Siedehitze. Schöne, perlglänzende Blätter, auch lange Nadeln oder durchsichtige monokline Kryst., isomorph mit $(NH_4)_2HPO_4$ (Rammelsberg l. c). SG. 4,723. Sehr llösl. in H_2O, Lsg. reagirt schwach sauer; unlösl. in Alk. Schmilzt bei ca. 190°, verliert von 205° an H_2O, hinterlässt bei 240° $Tl_2H_2P_2O_7$ als gummiartige Masse, bei Rothglut $TlPO_3$ (Lamy); nach Rammelsberg (A. B. 1883. 21) erfolgt Bildung von $Tl_2H_2P_2O_7$ erst bei 275°.

Thalliorthophosphate. Neutrales Thalliorthophosphat $TlPO_4.2H_2O$. Syrupdicke Lsg. von $Tl(NO_3)_3$ erstarrt auf Zusatz von H_3PO_4 und nachher von H_2O zur in H_2O unlösl. weissen Gallerte, die in verd. HCl und konz. HNO_3 lösl. ist. Wird durch Kochen mit H_2O gelb unter Bildung eines basischen Salzes; von KOH sogleich unter Abscheidung von braunem $Tl_2O_3.H_2O$ zersetzt (Willm). $Tl_2(SO_4)_3$ gibt mit Na_2HPO_4 einen weissen, schleimigen Niederschlag; lösl. in NH_3 zur gelben Flüss., die beim Kochen $Tl_2O_3.H_2O$ abscheidet (Strecker).

Basisches Thalliorthophosphat $2Tl_2O_3.P_2O_5.5H_2O$ fällt aus der Lsg. des vorigen in HCl mit NH_3 als grüner Niederschlag; überschüssiges NH_3 verwandelt ihn in $Tl_2O_3.H_2O$ (Willm).

Thallopyrophosphate. Neutrales Thallopyrophosphat $Tl_4P_2O_7$ bildet sich beim Erhitzen von Tl_2HPO_4 zunächst als undurchsichtige, krystallin. Masse, die in H_2O unter theilweiser Zersetzung lösl. ist; die Lsg. gibt diamantglänzende, monokline Prismen (Lamy und Descloi-

zeaux l. c.; auch Messungen); auch aus der Mutterlauge von $Tl_2H_2P_2O_7$ auf Zusatz von Tl_2CO_3 als feine, durchsichtige Nadeln (**Rammelsberg**, A. B. 1883. 21); SG. 6,786. Bei 120° erweicht, in hoher T. schmilzt es; erstarrt glasartig, bleibt trocken; lösl. in ca. 2,5 Thln. H_2O. Die Lsg. reagirt neutral (Lamy).

$Tl_4P_2O_7.2H_2O$ kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in glasglänzenden, monoklinen Tafeln (Messungen und optisches Verhalten bei Lamy und Descloizeaux l. c.); schmilzt unter Rothglut unter Abgabe des ganzen H_2O, erstarrt zum allmählich feucht werdenden Glase. Leichter lösl. in H_2O als das vorige, wird davon nur unerheblich zerlegt (Lamy).

Saures Thallopyrophosphat $Tl_2H_2P_2O_7$ entsteht durch Erhitzen von TlH_2PO_4 auf 240° (Lamy), durch andauerndes Erhitzen auf 275° (Rammelsberg l. c.). Die Lsg. in H_2O erstarrt beim freiwilligen Verdunsten zur krystallin. Masse, die 1 Mol. H_2O enthält (Rammelsberg); gibt kurze Prismen (Lamy); sehr llösl. in H_2O; schmilzt bei ca. 270°; verliert das Konstitutionswasser in Rothglut (Lamy).

Thallometaphosphat $TlPO_3$ entsteht beim Glühen von TlH_2PO_4 als opalisirende, sehr wlösl. glasartige Masse, deren Lsg. in H_2O erst auf Zusatz von etwas H_3PO_4 Eiweiss koagulirt, ferner beim Glühen des $Tl(NH_4)_2PO_4(NH_4)_3PO_4$ als sehr llösl. Glas, dessen Lsg. in H_2O stark sauer reagirt, Eiweiss leicht koagulirt, auch zur Syrupdicke abgedampft nicht kryst. Lamy nimmt in diesen zwei Salzen verschiedene Modifikationen an; die zweite entsteht aus der ersten beim Schmelzen mit etwas H_3PO_4.

Thalloorthothiophosphat Tl_3PS_4 entsteht durch Erhitzen von TlCl oder Tl_2S mit P_2S_5 in absolut trockenem Zustande, bis über dem dreifachen Brenner kein P_2S_5 resp. $PSCl_3$ mehr entweicht. Blätterige, gelbe Kryst., leicht schmelzbar (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

Thallium und Arsen.

Arsenthallium TlAs. Gleiche Atome von Tl und As verbinden sich beim Zusammenschmelzen leicht; die flüss. Masse entwickelt As-Dampf; schwarzgraue, krystallinische Masse; sehr weich, lässt sich schneiden; die silberweissen Schnittflächen laufen an der Luft gelb. dann blau an; mit verd. H_2SO_4 entwickelt sich reichlich AsH_3, daneben scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver (vielleicht fester Arsenwasserstoff) ab (Carstanjen).

Thalloarseniate. Neutrales Thalloorthoarseniat Tl_3AsO_4 entsteht aus der Lsg. von TlH_2AsO_4 mit NH_3 als weisses, glänzendes Magma von leichten, seidenartigen, verfilzten Nadeln; bei 100° entweicht kein H_2O (Willm).

Saures Thalloorthoarseniat Tl_2HAsO_4 bildet sich durch Sättigen der kochenden wässerigen Lsg. der H_3AsO_4 mit Tl_2CO_3 (Lamy); durch Lösen von Tl in H_3AsO_4, Abfiltriren der ausgeschiedenen As_4O_6 und

Umkrystallisiren (Oettinger, On the combin. of Thallium. Berlin **1864**. 24). Durchsichtige, lange, dünne Nadeln; sehr llösl. in H_2O; schmilzt leicht (Lamy), unter 120° (Oettinger); verliert in höherer T. H_2O, erstarrt zum durchsichtigen Glase. Beim starken Erhitzen entweicht As_4O_6 und Tl_2O_3 bleibt zurück (Oettinger).

TlH_2AsO_4 entsteht beim Kochen von $Tl_2O_3.H_2O$ mit As_4O_6. Die nicht zu verd. Lsg. gibt beim Erkalten feine, harte, glänzende Nadeln, ziemlich lösl. in H_2O, bei 150° unverändert (Willm).

Thalliarseniat $TlAsO_4.2H_2O$, neutrales Salz. Aus der Lsg. von $Tl(NO_3)_3$ fällt auf Zusatz von H_3AsO_4 ein dicker, gallertartiger, citronengelber, beim Trocknen blasser werdender Niederschlag, unlösl. und unveränderlich in siedendem H_2O, lösl. in HCl. KOH und NH_3 zersetzen ihn unter Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$. Die Lsg. in HCl gibt auf Zusatz von wenig NH_3 einen sehr voluminösen, anscheinend krystallin., weissen Niederschlag, der stets etwas NH_3 enthält, beim Trocknen gelblich wird, seinem Tl_2O_3-Gehalte nach obiger Formel entspricht; überschüssiges NH_3 fällt einen braunen Niederschlag $Tl_2O_3.H_2O$(?) (Willm).

Thallosulfarsenit $TlAsS_2$ oder $Tl_2S.As_2S_3$ fällt aus heissen wässerigen Auszügen von Tl-haltigen Flugstaubauszügen mit $Na_2S_2O_3$ als rother Niederschlag, wurde von Böttger (A. 128. 250) für ein höheres Sulfid des Tl angesehen; beim Einleiten von H_2S in eine mit überschüssigem Tl_2SO_4 gemischte, mit H_2SO_4 versetzte Lsg. von As_4O_6; rother, dem Sb_2S_3 ähnlich gefärbter Niederschlag, der durch Alkalien in sich lösendes As_2S_3 und ungelöst bleibendes Tl_2S zerlegt wird; beim Erhitzen sublimiren As_2S_3 und As_4O_6, geschmolzenes Tl_2S bleibt zurück (Gunning, Z. 1868. 370).

Thallium und Antimon.

Antimonthallium TlSb. Bildung erfolgt leicht durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Tl und Sb; sehr harte, spröde, krystallin. Masse von grauem Bruche; mit verd. H_2SO_4 entwickelt sich schon in der Kälte SbH_3 (Carstanjen l. c.).

Thallium und Wismuth.

Wismuththallium TlBi. Bildung wie bei vorigem; bei 170° erstarrt die Schmelze zu röthlichgrauen Kryst. Weich, lässt sich schneiden; die silberglänzenden frischen Schnittflächen laufen gelb an; entwickelt mit verd. H_2SO_4 in der Kälte langsam, in der Wärme rascher H (Carstanjen).

Thallium und Kohlenstoff.

Thallokarbonate. Neutrales Thallokarbonat Tl_2CO_3. Tl überzieht sich, mit H_2O bedeckt der Luft ausgesetzt, mit Kryst. von Tl_2CO_3 (Crookes); feinvertheiltes Tl löst sich, auf einem Filter mit H_2O übergossen, allmählich auf (Böttger l. c.). Tl_2O und TlOH nehmen begierig CO_2 auf (Lamy); durch Sättigen der Lsg. des TlOH mit CO_2, Eindampfen und Krystallisiren (Lamy; Kuhlmann, A. ch. [3] 67. 341); durch Umsetzung von Tl_2SO_4 mit $BaCO_3$ (Streit, J. pr. 100. 191; Carstanjen); beim Verdunsten einer ges. Lsg. von Tl_2CO_3 in Thalliumäthylalkoholat (Lamy und Descloizeaux, A. ch. [4] 17. 310). Lange, prismatische, abgeplattete Nadeln (Lamy), glasglänzend (Carstanjen), schneeweiss (Böttger). Graugelbe Färbung (Lamy) rührt von einem Gehalt an organischen Substanzen her und kann durch Fällung der Lsg. mit Alk. oder durch Behandlung mit Thierkohle beseitigt werden (Carstanjen); die aus Thalliumalkoholat erhaltenen Kryst. sind diamantglänzend, flächenreich, monoklin; farblos werden sie nur aus farblosen Lsgn., in die Blätter von Tl eingetaucht sind, erhalten; aus wasserhaltigem Alk. farblose, irisirende Blätter (Lamy). SG. 7,164 (Lamy). 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 5,23 Thle., bei 62° 12,85 Thle., bei 100,8° 22,4 Thle. (Lamy); bei 15,5° 4,2 Thle., bei 100° 27,2 Thle. (Crookes). SG. der kalt ges. Lsg. 1,038 (Crookes). Geschmack derselben schwach ätzend und metallisch; reagirt alkalisch, auch nach dem Sättigen mit CO_2 (Crookes); alkalische Reaktion verschwindet dabei, kommt aber beim Kochen unter Entwickelung von CO_2 wieder zum Vorschein (Erdmann, J. pr. 91. 317). In absolutem Alk. (Lamy), in Ae. (Crookes) unlösl. Ueber 150° dekrepitirt das Salz, schmilzt in höherer T. zur rothbraunen, hellgelb erstarrenden Masse (Carstanjen); erstarrt grau (Lamy; Crookes), bräunlich (Werther) unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre entweicht alle CO_2, Rückstand ist nur Tl_2O. Im offenen Tiegel erh. bleibt ein Gemenge von Tl_2O und Tl_2O_3 (Carstanjen).

Saures Thallokarbonat $Tl_2O.2CO_2$ (?). Durch Uebersättigen einer kalt ges. Lsg. von Tl_2CO_3 mit CO_2 und Zusatz des vierfachen Vol. Alk. scheiden sich zuerst verfilzte Nadeln, aus dem Filtr. feine, wasserhelle, zarte Nadeln aus, die beim Trocknen auf ein Zehntel ihres ursprünglichen Vol. zusammenschrumpfen; llösl. in H_2O; beim Kochen entwickelt sich CO_2, die Lsg. wird trübe (Carstanjen). Nach Werther, auch Lamy wird auf solche Art kein saures Karbonat erhalten.

Basisches Thallokarbonat $2Tl_2O.CO_2$ wurde zufällig erhalten, als Tl lange Zeit unter H_2O aufbewahrt worden war; prismatische Kryst. (Wyrouboff, Bl. Soc. franç. de Minéral. 12. 536).

Thalliumcyanverbindungen. Thalliumcyanür wird durch Zusatz von KCN-Lsg. zu einem Tl_2O-Salz als weisser oder hellbrauner, pulveriger (Crookes), als krystallin. Niederschlag (Lamy) erhalten; im Ueberschusse des KCN lösl. (Crookes); aus ges. Lsg. von Tl_2CO_3 durch Zusatz von KCN als krystallin. Niederschlag; auch durch Sättigen von Tl_2O mit HCN als in H_2O, auch Alk. lösl. Verbindung (Kuhlmann, A. ch.

[3] 67. 341); aus konz. Lsg. von TlOH und überschüssiger, konz. Lsg. von HCN und Zusatz von viel Alk. und so viel Ae., als sich löst, als schwerer Niederschlag, der durch Dekantiren, Waschen mit Alk. und Ae., Trocknen unter der Luftpumpe als weisses, amorphes Pulver erhalten wird (Fronmüller, B. 1873. 1178). Kryst. aus heisser konz. Lsg. in kleinen, glänzenden Blättchen, schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Braunfärbung, wobei viel nicht brennbares Gas, das nicht $(CN)_2$ ist, entsteht und viel metallisches Tl gemischt mit einer schwarzen, in HNO_3 unlösl. Substanz zurückbleibt. Festes TlCN, wie die Lsg. riechen stark nach HCN; 100 Thle. H_2O lösen 16,8 Thle. bei 28,5°. Die Lsg. reagirt stark alkalisch, wird durch die schwächsten Säuren, auch CO_2, zersetzt; mit H_2O im geschlossenen Rohre erh. gibt es NH_3 und Ameisensäure; verbindet sich mit anderen Cyaniden zu gut kryst. Doppelsalzen (Fronmüller l. c.).

$2TlCN.Zn(CN)_2$ entsteht durch Lösen von $Zn(CN)_2$ in einer wässerigen Lsg. von TlCN oder einer mit HCN versetzten Lsg. von TlOH als farbloses, luftbeständiges, in H_2O llösl., regulär kryst. Salz; 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 8,67 Thle., bei 14,0° 15,17 Thle., bei 31° 29,57 Thle. (Fronmüller, Inaug.-Diss. Marburg 1876; J. 1876. 316).

TlCN.AgCN. Darstellung wie bei Zn-Salz; durch Abdampfen blendend weisse, kleine Kryst.; wird durch starke Säuren in AgCN, Tl_2O-Salz und HCN zerlegt (Fronmüller l. c.)

$2TlCN.Hg(CN)_2$, farblose, reguläre Kryst. 100 Thle. H_2O lösen bei 1° 7,9 Thle., bei 10° 10,28 Thle. (Fronmüller).

Thalliumcyanürcyanid $Tl(CN)_3.TlCN$ entsteht aus 20%iger HCN-Lsg. und $Tl_2O_3.H_2O$; beim Eindampfen oder Verdunsten prachtvolle, farblose, tafelförmige, rhombische Kryst., auch Doppelpyramiden, von Moesta gemessen; 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 9,75 Thle., bei 12° 15,29 Thle., bei 30° 27,31 Thle.; die Lsg. reagirt neutral, zersetzt sich bei längerem Erwärmen nach: $Tl_2(CN)_4 + 9H_2O = 2HCOOTl + HCOONH_4 + (NH_4)_2CO_3 + NH_3$ in ameisensaure Salze und NH_4-Verbindungen; auch das trockene Salz zerfällt nach längerer Zeit in ähnlicher Weise, schmilzt bei 125 bis 130° unter stürmischer Entwickelung von $(CN)_2$; verd. Mineralsäuren machen HCN frei; KOH oder HgO fällen $Tl_2O_3.H_2O$, H_2S schwarzes Tl_2S; daneben bilden sich TlSCN und HCN (Fronmüller l. c.; B. 1878. 91).

Schwefelcyanthallium, Thalliumrhodanür. TlSCN fällt aus Lsg. von Tl_2CO_3 mit KSCN; kleine, glänzende Blättchen (Kuhlmann l. c.); auch bei Einwirkung von H_2S auf $Tl(CN)_3.TlCN$ und beim Kochen von TlCN mit S (Fronmüller l. c.). Quadratisch mit monoklinem Habitus, auch Zwillinge (Miller, Proc. R. Soc. 14. 555); dünne Blättchen, wlösl. in kaltem H_2O, leichter lösl. in heissem (Hermes, J. pr. 97. 465); lösl. in überschüssigem KSCN; aus der Lsg. kryst. TlSCN.KSCN in grossen, glänzenden Prismen (Carstanjen).

Ferrocyanthallium $Tl_4Fe(CN)_6.2H_2O$ entsteht durch Fällung von Tl_2O-Lsgn. mit $K_4Fe(CN)_6$ als weisser, in H_2O unlösl. Niederschlag (Crookes); hierbei bildet sich nach Lamy kein Niederschlag; aus ges. Lsg. von Tl_2CO_3 mit konz. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ als kleine Kryst.

lösl. im überschüssigen $K_4Fe(CN)_6$ (Kuhlmann l. c.); kryst. in gelben, triklinen Prismen, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren; 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 0,37 Thle., bei 101° 3,93 Thle.; bei 60 gibt es $2H_2O$ ab; in der Glühhitze wird metallisches Tl abgeschieden (Lamy und Descloizeaux l. c.).

Kobalticyanthallium $Tl_6Co_2(CN)_{12}$ entsteht durch Erwärmen von TlCN, $Co(OH)_2$ und HCN auf dem Wasserbade; kryst. in schwach gelblichen Krusten; 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 3,6 Thle., bei 9,5° 5,86 Thle., bei 19,5° 10,04 Thle.; durch verd. H_2SO_4, HNO_3 findet Zerlegung in Tl-Salz und $H_6Co_2(CN)_{12}$ statt; mit Salzen der Schwermetalle gibt es gefärbte Niederschläge (Fronmüller, Inaug.-Diss. Marburg 1876).

Platincyanthallium $Tl_2Pt(CN)_6$ bildet sich beim Absättigen von $H_2Pt(CN)_6$ mit Tl_2CO_3 und Verdunsten in blutrothen Nadeln mit metallisch grünem Flächenschimmer (Carstanjen).

Thallium und Silicium.

$3Tl_2O . 10SiO_2$. Beim Kochen von Tl_2O-Lsg. mit amorpher, gefällter Kieselsäure werden nach 24 Stunden 4,17 Thle. Kieselsäure auf 100 Thle. Tl_2O gelöst; durch Konzentriren und Abkühlen entsteht eine weisse, krystallin. Masse, die über H_2SO_4 etwas H_2O verliert, bei 150° sodann konstant bleibt; aus der Lsg. scheidet CO_2 Kieselsäure aus; umgekehrt löst kochende Lsg. von Tl_2CO_3 Kieselsäure auf; der Analyse zufolge (31,1 SiO_2, 65,2 Tl_2O) entspricht die Verbindung am nächsten der obigen Formel (Flemming, Z. **1868**. 292).

$3Tl_2O . 2SiO_2 . H_2O$. Bildung erfolgte zufällig bei drei Jahre langem Aufbewahren von Tl unter H_2O; quadratische Kryst. (Wyrouboff, Bl. soc. franç. Minéral. **12**. 536).

Thalliumglas. Aus 300 Thln. Sand, 400 Thln. Tl_2CO_3 und 100 Thln. K_2CO_3 erhielt Lamy (Bl. [2] 5. 164) im Glasofen ein nicht homogenes Glas, welches in den unteren Schichten gelblich, Tl-reicher, schwerer war als in den oberen; die Gelbfärbung rührt von einem Tl_2O_3-Gehalte her und wird vermieden, wenn Tl_2SO_4 statt Tl_2CO_3 angewendet wird (Schrötter, J. pr. **101**. 319). Aus 300 Thln. Sand, 200 Thln. Mennige und 335 Thln. $TlCO_3$ erhielt Lamy ein leicht schmelzbares Glas, vom SG. 4,235 und mit dem Brechungsindex für den gelben Strahl 1,71; schliesslich gelang es, ein Glas vom SG. 5,625 und 1,965 Brechungsindex zu erhalten. Derartiges Glas wurde zu optischen Zwecken empfohlen.

Tl_2SiFl_6 bildet sich aus Tl_2CO_3 mit H_2SiFl_6 (Kuhlmann, C. r. 58. 1037); kryst. beim Abdampfen der Lsg. in zu sechsseitigen Tafeln verzerrten, regulären Octaëdern (Werther), sehr llösl. in H_2O. Reagirt sauer, scheidet allmählich Kieselsäure ab (Kuhlmann); mit NH_3 scheidet sich eine anfangs flockige, bald krystallin. werdende Tl-haltige Substanz ab (Werther); unzersetzt flüchtig (Kuhlmann). Das Salz enthält $2H_2O$ (Kuhlmann).

Thallium und Chrom.

Thallochromat Tl_2CrO_4 entsteht aus Tl_2O-Salzen mit K_2CrO_4 (Crookes); aus $Tl_2Cr_2O_7$ durch Einwirkung von NH_3 (Crookes); durch vollständiges Sättigen einer kochenden Lsg. von CrO_3 mit Lsg. von Tl_2CO_3 (Carstanjen). Blassgelber Niederschlag; amorph; durch Lösen in kochender verd. KOH-Lsg. (112 g auf 1 l H_2O) und Abkühlen in mikroskopischen gelben Prismen (Lepierre und Lachaud, C. r. **113**. **196**); lösl. in Säuren, daraus durch NH_3 wieder fällbar (Crookes), wird von verd. HCl stark angegriffen (Carstanjen), beim Kochen mit mässig starker HCl gelöst unter Bildung eines zinnoberrothe Kryst. gebenden Salzes, vielleicht $Tl_2Cr_3O_{10}$ (Crookes); durch konz. HCl zersetzt unter Abscheidung von TlCl, Bildung von Cr_2Cl_6 und $3Cl_2$ (Carstanjen; Crookes). HCl und Alk. fällen alles Tl als TlCl (Crookes), mit verd. H_2SO_4 geht es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher in $Tl_2Cr_2O_7$, mit etwas konz. H_2SO_4 in $Tl_2Cr_3O_{10}$ über (Willm); mit konz. H_2SO_4 bildet sich $Tl_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3$. Verd. HNO_3 ist in der Kälte ohne jede Wirkung, löst beim Kochen fast nichts; auch NH_3 und Na_2CO_3 in verd. Lsg. ohne Wirkung (Carstanjen). Schmelzendes KOH zersetzt es unter Abscheidung von Tl_2O_3, das in hexagonalen Blättchen bis 1 mm Durchmesser kryst.; in schmelzendem KNO_3 lösl., kryst. daraus unverändert aus, ohne dass basische Salze entstehen (Lepierre und Lachaud l. c.). Wird beim Erhitzen dunkler, schmilzt dann ohne Zersetzung; in höherer T. werden weisse Tl-haltige Dämpfe entwickelt; die erstarrte Masse enthält Cr_2O_3 und $Tl_2Cr_2O_7$ (Carstanjen). Gibt beim Schmelzen mit K_2CrO_4 und KNO_3 ein Doppelsalz $Tl_2CrO_4.K_2CrO_4$ (Lepierre und Lachaud l. c.).

Thallodichromat $Tl_2Cr_2O_7$ entsteht aus Tl_2O-Salzen mit $K_2Cr_2O_7$ (Crookes); aus Tl_2CrO_4 mit kochender verd. H_2SO_4 (Willm); durch Lösen von Tl_2CO_3 in überschüssiger CrO_3 (Carstanjen). Orangegelber Niederschlag (Crookes); rothes unlösl. Krystallpulver, das sich gegen Lösungsmittel wie Tl_2CrO_4 verhält (Crookes; Carstanjen).

Thallotrichromat $Tl_2Cr_3O_{10}$ wird aus $Tl_2Cr_2O_7$ durch verd. HNO_3 oder H_2SO_4 (Crookes), aus Tl_2CrO_4 mit etwas konzentrirterer H_2SO_4 gefällt (Willm). Schwerlösl. rothes Krystallpulver, gegen HCl verhält es sich wie Tl_2CrO_4; 1 Thl. löst sich in 2814 Thln. H_2O von 15°, 438,7 Thln. von 100° (Crookes).

Verbindungen von Tl_2O_3 mit CrO_3 sind nicht bekannt; aus $Tl_2(SO_4)_3$-Lsg. fällt K_2CrO_4 nach einiger Zeit einen dunkelgelbrothen Niederschlag (Carstanjen; Willm); einen chromgelben, durch Waschen mit H_2O unter Abscheidung von $Tl_2O_3.H_2O$ sich zersetzenden Niederschlag (Strecker); $K_2Cr_2O_7$ gibt einen rothgelben, beim Kochen unveränderlichen Niederschlag (Hebberling).

Thallium und Molybdän.

Thallomolybdänat Tl_2MoO_4 entsteht beim Kochen einer Lsg. von Tl_2O-Salz mit MoO_3 als feines, krystallin. Pulver; beim Mischen heisser

Lsgn. von Tl_2SO_4 und Na_2MoO_4 als weisser, käsiger Niederschlag (Delafontaine, N. A. ph. nat. 30. 232); beim Mischen siedender Lsgn. von Tl_2O-Salz und Na_2MoO_4 oder beim Kochen von MoO_3 mit Lsg. von Tl_2CO_3 (Flemming, Z. 1868. 292); aus $TlNO_3$ und Na_2MoO_4 als perlglänzende, dünne Blättchen (Oettinger l. c.). Wlösl. in kaltem, auch heissem H_2O, lösl. in Alkalien; schmilzt bei Rothglut unter theilweiser Verflüchtigung (Delafontaine).

Durch Zusatz von $NaHMoO_4$ zu einer siedenden Lsg. von Tl_2CO_3 entsteht ein weisser Niederschlag, der $8Tl_2O,11MoO_3$ enthält und ein Gemenge zu sein scheint; aus der Lsg. desselben in viel H_2O scheidet sich auf weiteren Zusatz von $NaHMoO_4$ ein gelber Niederschlag von $3Tl_2O,8MoO_3$ ab; beide Niederschläge sind wasserfrei (Flemming l. c.).

Thalliummolybdänoxyfluorid $2TlFl.MoO_2Fl_2.H_2O$ bildet sich beim Fällen von Tl_2SO_4-Lsg. mit $K_2MoFl_4O_2$ als weisser käsiger Niederschlag; scheidet sich durch Lösen in der Wärme und Abkühlen als krystallin. Pulver, durch Lösen von Tl_2MoO_4 in HFl in glänzenden, trüben, hell strohgelben, rhombischen Prismen ab. Verliert beim Trocknen das H_2O, schmilzt unter Rothglut, hinterlässt bei längerem Erhitzen Tl_2MoO_4 Delafontaine l. c.). Das aus Tl_2O und MoO_3 durch Lösen in verd. HFl-Lsg. entstehende Salz enthält kein Krystallwasser, kryst. nach Scacchi rhombisch (Mauro, Accad. Lincei [5] 2. II. 382).

$TlFl.MoO_2Fl_2$ entsteht aus dem vorigen durch Lösen in konz. HFl und Verdunsten der Flüss. über H_2SO_4 in einem Exsiccator von Pb; gelbliche, glänzende, nach Scacchi monokline Kryst. (Mauro l. c.).

$2TlFl.MoOFl_4$ entsteht durch Reduktion einer Lsg. von MoO_3 in HFl durch den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen und Zusatz von TlFl bis zur Entfärbung. Dunkelgrüne, nach Scacchi rhombische Kryst., mit Glas- bis Diamantglanz (Mauro l. c.).

Thallium und Wolfram.

Thallowolframat Tl_2WoO_4 wird durch Kochen von Tl_2CO_3-Lsg. mit WoO_3; durch Mischen heisser, verd. Lsgn. von TlO-Salzen und $Na_2WoO_4.2H_2O$ erhalten. Mikroskopische, sechsseitige, stark lichtbrechende Blättchen, die wasserfrei, in KOH sehr wenig lösl. sind (Flemming).

Saures Thallowolframat $TlHWoO_4$ (?) soll durch Fällen von $TlNO_3$-Lsgn. mit $Na_2WoO_4.2H_2O$ als weisser, in NH_3 wlösl., in kochenden Lsgn. von Alkalikarbonaten und Hydroxyden lösl. Niederschlag entstehen (Oettinger l. c.). Nach Flemming fällt wolframsaures Natron aus Tl_2CO_3-Lsg. in der Kälte einen amorphen Niederschlag $4Tl_2O,5WoO_3$, der ein Gemenge ist; durch Lösen desselben in heisser Lsg. von Na_2CO_3 und Abkühlen bildet sich kryst. Tl_2WoO_4; beim Vermischen verd. Lsgn. von Tl_2CO_3 und $NaHWoO_4$ entsteht bei Anwendung von wenig des letztern auch Tl_2WoO_4, von mehr $NaHWoO_4$ eine Trübung, und beim Kochen fällt gelblichgrüne WoO_3, mit amorphem Salz gemischt, aus.

Thallium und Vanadin.

Thalloorthovanadinat Tl_3VO_4 entsteht beim Zusammenschmelzen von 3 Mol. Tl_2CO_3 mit 1 Mol. V_2O_5, wobei zu starkes Erhitzen wegen möglicher Verflüchtigung von Tl zu vermeiden ist; die geschmolzene Masse ist roth, zerrieben ein hellbraunes Pulver; SG. 8,6 bei 17°; wlösl. in H_2O; 1 Thl. Salz löst sich in 999 Thln. H_2O von 15°, in 574 Thln. von 100° (Carnelly, Soc. [2] **11**. 323; A. **166**. 155).

Thallopyrovanadinat $Tl_4V_2O_7$ entsteht beim Vermischen der Lsgn. von Tl_2SO_4 und Na_3VO_4, statt des zu erwartenden Tl_3VO_4, als hellgelber Niederschlag, wobei die Flüss. stark alkalisch wird; auch beim Zusammenschmelzen von 2 Mol. Tl_2CO_3 mit 1 Mol. V_2O_5 oder von Octovanadinat (siehe unten) nach: $2Tl_2CO_3 + Tl_{12}V_8O_{26} = 4Tl_4V_2O_7 + 5CO_2$. Hellgelbes oder rahmfarbiges Pulver; SG. des gefällten 8,21 bei 18,5°, des durch Schmelzen erhaltenen 8,812 bei 18,5°. 1 Thl. löst sich in 4996 Thln. H_2O von 14°, 3840 Thln. von 100° (Carnelly l. c.).

Thallometavanadinat $TlVO_3$ bildet sich beim Zusammenschmelzen gleicher Mol. Tl_2CO_3 und V_2O_5 ohne Verflüchtigung von Tl_2CO_3. Schuppig-krystallin. Masse von dunkler Farbe; schiefergraues Pulver. SG. 6,019 bei 17°; 1 Thl. löst sich in 11534 Thln. H_2O von 11°, 4756 Thle. von 100° (Carnelly l. c.).

Thallooctovanadinat $Tl_{12}V_8O_{26}$ bildet sich beim Zusatz von kalter Lsg. von Tl_2SO_4 zu einer gekochten und wieder erkalteten Lsg. von $Na_4V_2O_7$, so lange noch Niederschlag fällt; Bildung erfolgt nach: $6Tl_2SO_4 + 4Na_4V_2O_7 = Tl_{12}V_8O_{26} + 6Na_2SO_4 + 2Na_2O$. Das Filtr. reagirt stark alkalisch; anfangs ähnlich dem AgCl; verwandelt sich beim Stehen, besonders beim Umrühren in ein feines, dichtes, gelbes Pulver. SG. 8,59 bei 17,5°; 1 Thl. löst sich in 3406 Thln. H_2O von 14°, 3533 Thln. von 100°. Entspricht dem Natriumoctophosphat $Na_{12}P_8O_{26}$ von Henneberg und Fleitmann; entsteht auch aus diesem durch Fällen mit Tl_2SO_4 (Carnelly l. c.).

Thallodekavanadinat $Tl_{12}V_{10}O_{31}$ entsteht beim Zusatz von Tl_2SO_4 zu einer gekochten und wieder erkalteten Lsg. von $Na_4V_2O_7$, die einen Ueberschuss von V_2O_5 enthält; anfangs weisser Niederschlag, wird auf Zusatz von mehr Tl_2SO_4 hellgelb. Das Filtr. enthält freies NaOH; entspricht dem Natriumdekaphosphat $Na_{12}P_{10}O_{31}$ von Henneberg und Fleitmann. SG. 7,86 bei 17°, 1 Thl. löst sich in 9372 Thln. H_2O von 11°, in 3336 Thln. von 100° (Carnelly l. c.).

Thallotetrakaidekavanadinat $Tl_{12}V_{14}O_{41}$ entsteht beim Fällen von NH_4VO_3 (Metavanadinat) mit Tl_2SO_4 als anfangs gelblicher, allmählich dunkler werdender Niederschlag; bei längerem Stehen schmutzigweisses Pulver, das sich beim Zufügen von mehr Tl_2SO_4, nach einiger Zeit auch von selbst röthlich färbt; entsteht auch aus einer Lsg. des Dekavanadinates durch Zusatz von Tl_2SO_4 (Carnelly l. c.).

Thalliumlegirungen.

Thallium-Zinn. Die Legirung aus 2 At. Tl und 1 At. Sn ist schwer schmelzbar, weiss, wenig duktil, mit dem Messer schwer zu schneiden, läuft nicht an; entwickelt mit verd. H_2SO_4 selbst in der Wärme sehr langsam H (Carstanjen).

Thallium-Wismuth-Zinn, aus 1 Thl. Tl, 2 Thln. Bi und 1 Thl. Sn bestehend, entsprechend dem Rose'schen Metall mit Tl statt Pb, erstarrt bei 115°, zieht sich dabei stark zusammen; weiss bis hellgrau, feinkörnig, krystallin., ziemlich hart (Carstanjen).

Thallium-Kalium, aus gleichen At. von K und Tl im bedeckten Tiegel unter schwacher Feuererscheinung zusammenschmelzbar, weiss, krystallin., zerfliesslich an der Luft zur stark ätzenden Flüss., zersetzt H_2O stürmisch, läuft unter Steinöl an, färbt dasselbe dunkelbraun (Carstanjen).

Thallium-Natrium, wie K-Legirung darstellbar. Silberweiss, glänzend, deutlich krystallin.; zerfliesslich an der Luft; zerlegt H_2O mit Heftigkeit; unter Steinöl haltbar, ohne dass die Schnittflächen anlaufen (Carstanjen).

Thallium-Magnesium. Die aus gleichen Theilen Mg und Tl bereitete Legirung entzündet sich in Drahtform ziemlich leicht, brennt wie Mg fort (Carstanjen; Mellor, Ch. N. **15**. 245); weniger haltbar als Mg; wird an der Luft grau und überzieht sich mit TlOH (Carstanjen). Eine Legirung mit 5% Tl ist geschmeidiger als Mg und an der Luft haltbar; die Tl-reicheren Legirungen oxydiren sich leichter (Mellor).

Thallium-Zink. 2 At. Tl und 1 At. Zn vereinigen sich beim Zusammenschmelzen; die Legirung erstarrt über 360°, ohne sich stark zusammenzuziehen. Weich wie Tl, mit dem Messer schneidbar; gegossene Stangen knirschen beim Biegen; verd. H_2SO_4 löst sie leicht unter Entwickelung von H (Carstanjen).

Thallium-Cadmium, aus 2 At. Tl und 1 At. Cd erhalten, erstarrt bei 184°; feinkörnig, silberweiss, mit dem Messer schneidbar, härter als die Zn-Legirung; entwickelt schwieriger H als diese, löst sich aber in verd. H_2SO_4 ganz auf (Carstanjen).

Thallium-Wismuth-Cadmium, aus 6 Thln. Tl, 6 Thln. Bi und 1 Thl. Cd bestehend, erstarrt bei 134°, zeigt die prachtvollsten Anlauffarben beim Giessen; hart, spröde, auf frischem Bruche hellgrau, feinkörnig, krystallin. (Carstanjen).

Thallium-Blei, aus gleichen At. bestehend, weich, Farbe wie Pb. nicht krystallin.; erstarrt über 250°, haftet äusserst fest am Tiegel. Verd. H_2SO_4 löst nur Tl unter H-Entwickelung (Carstanjen).

Thallium-Wismuth-Blei besteht aus 1 Thl. Tl, 6 Thln. Bi, 6 Thln. Pb, ist stark glänzend, etwas krystallin., erstarrt bei 130°, ist etwas härter als die Tl-Bi-Cd-Legirung (Carstanjen).

Thallium-Kupfer entsteht beim Eintragen von Tl in geschmolzenes Cu unter Verflüchtigung eines grossen Theiles des Tl; 2 At. Tl und 1 At. Cu sind unter Borax nur bei beginnender Weissglut zusammenschmelzbar; licht messinggelb, weich, schneidbar, auf frischen Schnittflächen

gelb bis röthlichgelb anlaufend; verd. H_2SO_4 löst daraus Tl; mässig konz. HNO_3 löst die Legirung leicht und ganz (Carstanjen).

Thallium-Silber lässt sich wie Ag-Pb kupelliren (Crookes).

Thallium-Quecksilber. Tl wird von Hg benetzt; das Amalgam gibt an verd. H_2SO_4 Tl ab unter Entwickelung von H (Nicklès, J. Ph. [4] 4. 127); 2 At. Tl und 1 At. Hg geben ein butterweiches, an der Luft unveränderliches Amalgam (Carstanjen, J. pr. 102. 65, 129); Tl_2Hg_5 und Tl_2Hg_{10} bilden sich unter luftfreiem H_2O in einer H-Atm. unter Wärmeentwickelung, sind gegen Tl elektronegativ (Regnault, C. r. 64. 611).

Thallium-Aluminium ist aus gleichen Aeq. Tl und Al unter Borax erst in Weissglut zusammenschmelzbar. Zähe, weicher als Tl; leichter schneidbar als dieses; krystallin.; oxydirt sich an der Luft, ohne sich zu entzünden, zu braunem Tl_2O_3 und Al_2O_3. Verd. H_2SO_4 greift es nur schwierig an (Carstanjen).

v. Sommaruga.

Kupfer.

Cu; AG. 63,18. MG. wahrscheinlich 126,36. W. des Atoms 2, des Doppelatoms ebenfalls 2.

Geschichtliches. Scheint in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu sein; zur Zeit des trojanischen Krieges waren die Waffen, auch die Geräthschaften für den Ackerbau und die Handwerkszeuge aus Erz, d. i. Kupfer oder einer Legirung desselben, hergestellt. Bei den Griechen mit dem Namen χαλκός, vielleicht abgeleitet von der Stadt Chalkis auf Euböa, bei den Römern nach der Insel Cypern als Aes cyprium, auch nur Cyprium oder Cuprum bezeichnet. Wegen der Leichtigkeit, mit der es Verbindungen mit Säuren und anderen Metallen eingeht, von den Alchemisten auch Meretrix metallorum genannt. Die wichtigsten Eigenschaften des Metalles und einzelner Verbindungen sind gleichfalls seit ältesten Zeiten bekannt (Kopp, Gesch. 4. 159). Ueber Kenntnisse der griechischen Alchymisten siehe Berthelot (Collection des anciens Alchymistes Grecs; Paris 1888).

Vorkommen. Als gediegenes Cu in geringerer oder grösserer Menge in Neudörfel bei Zwickau, Rheinbreitenbach, Libethen und Schmöllnitz in Ungarn, Saska und Moldawa im Banat, Cornwall, Fahlun, und Röraas in Schweden, Nischne-Tagilsk, Bogoslowsk, in den Turginskischen Gruben am Ural; neuester Zeit in Yunnan in China gefundenes gediegenes Cu enthält nur 0,028 Fe und 0,026 Ag, ist frei von sonstigen Flementen (Gorland, Ch. N. 68. 307); findet sich in ausserordentlich grosser Menge in Nordamerika am Lake Superior, wo 1869 in der Phönix-Grube eine Masse von 19,5 m Länge, 9,5 m Breite und 1,2 m Dicke im Werthe von 2000000 Frcs. gefunden wurde (Credner, Jahrb. Min. **1869**. 1; Jackson, Ch. N. **20**. 273); hier oft mit gediegenem Ag zusammen; auch in Virginien, am Eagle River, U. S. A.; in Chile, Australien. Vergl. Zusammenstellung von Fundorten und Literaturnachweisen in Dana (System, 5. Ed., 15) auch Gmelin (Handb. 6. Aufl. 3. 584). Ueber Kupferfunde aus urgeschichtlicher Zeit, die insbesondere durch das Fehlen von Sn ausgezeichnet sind, vergl. M. Much (Die Kupferzeit in Europa, Wien 1886); Kupferfunde aus Chaldäa aus der Zeit ca. 4000 v. Chr. sind ebenso frei von Sn, Sb, Zn, Fe, Ag, Mg, enthalten Spuren von As und Pb (Berthelot, C. r.

115. 161). Als Rothkupfererz Cu_2O; Tenorit und Melaconit CuO; Atakamit $CuCl_2+3Cu(OH)_2$; Kupferglanz Cu_2S; Kupferindig CuS; Kupfervitriol $CuSO_4+5H_2O$; Brochantit $CuSO_4+3Cu(OH)_2$; Selenkupfer Cu_2Se; Libethenit $Cu_2P_2O_8+Cu(OH)_2$; Phosphorochalcit $Cu_3P_2O_8+3Cu(OH)_2$; Domeykit Cu_3As; Erinit, Euchroit, Olivenit und Klinoklas basische Arseniate; Lirokonit $(4CuO+Al_2O_3)As_2O_5+12H_2O$; Malachit $CuCO_3+Cu(OH)_2$; Kupferlasur $2CuCO_3+Cu(OH)_2$; Dioptas $CuSiO_3+H_2O$; Kupfermanganerz; als Doppelsulfide: Kupferkies Cu_2S,Fe_2S_3; Buntkupfererz $3Cu_2S,Fe_2S_3$; Sulfantimonit: Bournonit $2Cu_2S,Sb_2S_3+4PbS,Sb_2S_3$; Sulfobismutit: Nadelerz $2Cu_2S,Bi_2S_3+4PbS,Bi_2S_3$; Sulfostannat $2Cu_2S,SnS_2+2(Fe.Zn)S,SnS_2$; als Fahlerz $4(Cu_2,Fe,Zn,Hg.Ag_2)_2S,(As_2,Sb_2)S_3$; Vauquelinit $CuCrO_4+Pb_2CrO_5$; Volborthit = Kupfervanadinat. In vielen Meteoreisen in kleinen Mengen. In einer grossen Zahl von Urgebirgsgesteinen, auch Gypsmergeln, im südwestlichen Frankreich, im Schiefer von Korsika; in der Mutterlauge des Mittelmeerwassers, des Rothen Meeres, des Indischen Oceans, in den Schlammabsätzen der verschiedenen Meere, in den Mineralwässern der Pyrenäen, den Quellen von Orezza in Korsika (Dieulafait, A. ch. [5] **17.** 377; **18.** 349). In Steinkohlen in Spuren (Stolba, Böhm. Ges. Wissensch. 1880). In den Mineralwässern von Saidschütz (Berthier, P. A. **48.** 150), von Teplitz (Ficinus, Berz. Jahrb. **4.** 132), vom Selkethal am Harz (Bley, N. Tr. **18.** 2), von Mondorff in Luxemburg (van Kergkhoff, J. pr. **43.** 350); in den Ockerabsätzen der Quellen von Griesbach, Rippoldsau, Rotherfels und Steinach im Schwarzwald, Lamscheid am Hundsrück, im Brohlthal, von Cannstatt, von Ems, Schwalbach, Wiesbaden und Pyrmont (Walchner, Amtl. Ber. über die 22. Vers. deutscher Naturf. in Bremen 58), von Rippoldsau (Will, A. **61.** 192), von Kissingen (Keller, Anz. bayr. Ak. **1847.** Nr. 75), von Alexisbad am Harz (Rammelsberg, P. A. **72.** 571), vom Wildunger Sauerbrunnen (Fischer, A. P. [2] **52.** 263), von Forges (Chevallier, J. ch. med. [3] **3.** 3), von Bussancy in den Vogesen (Chevallier und Schäufele, J. ch. med. [3] **4.** 401), von Chateau-Thierry, Hernonville, Pargny, Candé, Bourbonne-les-Bains (Chevallier und Gobley, J. Ph. [3] **13.** 324), von Valmont (Marchaud, J. ch. med. [3] **6.** 693), von Foix (Filhol, J. Ph. [3] **13.** 13). Vergl. bezüglich Mineralwässer und Ocker auch J. **1847/48.** 1013 und Lersch (Hydro-Chemie. Berlin **1864.** 432).

In vielen Pflanzen findet sich Cu in geringer Menge; so in Fucus-Arten resp. deren Asche (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] **28.** 129); in verschiedenen Pflanzen (Sarzeaud, A. ch. **44.** 334; Peretti, J. ch. med. **8.** 92; Deschamps, J. Ph. [3] **13.** 88; Odling und Dupré, Inst. **1858.** 23; Commaille, J. Ph. [3] **43.** 184; Ulex, J. pr. **95.** 367). Angeblich in der Asche von belgischem Brote (Atcherley, Ch. N. **33.** 7); die beim Einäschern von Brot sich bildende blaue Masse soll Ultramarin sein; ist nicht Cuhaltig (Piesse, Ch. N. **33.** 32; auch Ross l. c. **33.** 36). In eingemachten grünen Früchten (Muter und Piesse, Analist. **2.** 4, 27). Findet sich in Hopfen stets in geringer Menge (Wein, Allg. Hopfenztg. **1879.** 356). In allen Pflanzen, die auf Urformation, mergeligem Terrain, geschichteten dolomitischen Ablagerungen wachsen. Das Cu stammt direkt

oder indirekt aus der Urformation (Dieulafait, A. ch. [5] **19.** 550). Ferner ist es in Getreide, daraus in Mehlen und Brot in geringer Menge nachgewiesen (Galippe, Rep. anal. Ch. **1883.** 348); in Kakao pro 1000 g 0,0112 bis 0,0288, mehr in den Schalen als in den Bohnen (Galippe l. c. **1883.** 349). Pflanzen nehmen aus Gartenerde, die mit Cu-Salzen getränkt wird, unter Umständen Cu auf, das in den pflanzlichen Geweben abgelagert werden kann; das Wachsthum wird ungünstig beeinflusst; bei grösserer Cu-Menge wird die Wurzelbildung gehemmt, die Pflanze getödtet oder in Ernährung und Wachsthum gehemmt (Phillips, Ch. N. **46.** 224). In Weingärten, in denen zur Vertilgung von Schädlingen mit $CuSO_4$ und CaO operirt wird, nehmen Blätter, Holz u. s. w. Cu auf; in 1000 g Trestern 11,1 bis 21,9 mg, in 1 l Most nur 1 bis 2,2 mg, in 1 l Wein höchstens 0,1 mg; die Hauptmenge des in den Beeren enthaltenen Cu wird bei der Gährung unlösl. abgeschieden (Millardet und Gayon, C. r. **101.** 985). Ueber Vorkommen in Wein aus mit $CuSO_4$ behandelten Trauben siehe auch Sestini (Studii e ricerche istit. nel Lab. di chim. agraria di Pisa **7.** 19). In Fruchtwasser wurde auf 1 l zwischen 0 und 0,0090 g gefunden (Nessler und Barth, Fr. **1883.** 33). Ueber Aufnahme von Cu durch Branntwein aus den Kühlschlangen vergl. ebendaselbst; über das aus dem Messing in Bier übergehende Cu, welches wie durch verd. Milchsäure und Essigsäure in minimaler Menge gelöst wird, vergl. Schwarz (Rep. anal. Ch. **1883.** 291).

Im thierischen Organismus findet sich Cu als wesentlicher Bestandtheil (5,75 bis 5,89% Cu) des Turacins, des Farbstoffes der blauvioletten Federn der Turakos (Bogdanow, Gmelin-Kraut 4. Aufl. **7.** 2355; Church, Ch. N. **19.** 265); im Blute von Octopus vulgaris enthaltenes Hämocyanin, eine dunkelblau gefärbte Verbindung, liefert eine stark Cu-haltige Asche (Fredericq, C. r. **87.** 996); im Blute eines Rehbocks wurden in 530 g 0,003 g Cu gefunden (Cloëz, Bl. [2] **27.** 196); wurde neuerlich auch in Fledermausguano nachgewiesen (Giunti, G. **12.** 17). In der Leber und den Nieren des normalen Menschen finden sich Spuren, die wahrscheinlich mit den Nahrungsmitteln aufgenommen und theilweise ausgeschieden, theilweise jedoch abgelagert werden (Bergeron und L'Hôte, C. r. **80.** 268); dass die Asche des Magens und der Eingeweide des Menschen Cu-haltig ist, wurde schon 1838 nachgewiesen (Devergie, C. r. **81.** 54). Durch völliges Veraschen der betreffenden Organe wurden gefunden in 1 k Eingeweiden eines Ertrunkenen Spuren; in 1 kg Leber eines Steinkranken 0,003 g Cu, eines Phtisikers 0,015, einer jungen Frau 0,007, eines alten Mannes 0,010 (Raoult und Breton, C. r. **85.** 40); nach Verabreichung von 43 g $(NH_3)_4CuSO_4$ während 122 Tagen und drei Monate später eingetretenem Tode fanden sich in der ganzen Leber (1474 g) 0,2395 Cu, pro 1 kg somit 0,1625 (Rabuteau, C. r. **84.** 356); in gleicher Weise nach Darreichung von $(NH_3)_4CuSO_4$ an einen Epileptiker in der ganzen Leber 0,2950 g Cu.

Gegen das Vorkommen von Cu in Pflanzen spricht sich Lossen (J. pr. **96.** 460) aus; gegen das in normalem Harne angeblich nachgewiesene Cu Schiaparelli und Peroni (G. **10.** 390) und erklären es für während der Untersuchung von aussen, aus den Brennern, kupfernen Gefässen u. s. w. hineingelangt. Ueber Prioritätsansprüche bezüglich des Nachweises im thierischen Organismus vergl. G. Bizio

(G. 10. 149); die ältere Literatur bis 1875 siehe in Gmelin's Handb. 6. Aufl. 3. 585.

Darstellung. I. Im Grossen. Auf trockenem Wege. a) Aus oxydischen Erzen. Die Verhüttung des natürlich vorkommenden Metalles beschränkt sich auf eine Reinigung desselben und fällt mit der unten besprochenen Verarbeitung des sogen. Schwarzkupfers zusammen; sie hat nur lokale Bedeutung, wie in Nordamerika; die Menge der auf diesem Wege gewonnenen Handelswaare ist sehr gering im Vergleiche zu der übrigen Produktion. Aus oxydischen Erzen, Rothkupfererz, Malachit und Azurit, wird gleichfalls nur wenig Cu gewonnen; so in Chessy in Frankreich. Obwohl der Prozess nur in einem reduzirenden Schmelzen mit Kohle und schlackenbildenden Zusätzen besteht und als Produkte nur Schwarzkupfer und Schlacken fallen, ist doch das Ausbringen nicht befriedigend. Ueberdies ist das Vorkommen reiner oxydischer Erze, frei von kiesigen Erzen, so spärlich, dass man es gewöhnlich vorzieht, oxydische Erze absichtlich mit kiesigen zu mischen und nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren zu verarbeiten; dabei fällt durch die Operation des Steinschmelzens die Menge des gewinnbaren Cu gegenüber der durch direktes Schwarzkupferschmelzen erheblich höher aus. Aus Kupferoxyden wird durch Einwirkung von Cu_2S in einem reduzirend arbeitenden Ofen in analoger Weise wie bei dem Bleiprozesse unter Bildung von SO_2 Cu abgeschieden; gerösteter Kupferstein mit der entsprechenden Menge ungerösteten Steines gemengt verhält sich ebenso (Nicholles, James und Cap-Kupfer-Co., Ch. Soc. Ind. 11. 443; E.P. 18898 vom 21. November 1890). Arme oxydische Erze können auf nassem Wege aufgearbeitet werden. Man erhält $CuCl_2$ und Cu_2Cl_2 durch Auslaugen mit einer Lsg. von $FeCl_2$ oder von NaCl und $FeSO_4$ unter Zusatz von HCl nach: $3CuO + 2FeCl_2 = CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + Fe_2O_3$ und bringt das Cu_2Cl_2 durch HCl in Lsg. (Hunt und Douglas, D. 196. 132, 136, 457). Das gelöste Cu kann durch Cementation oder Elektrolyse gefällt werden; darüber weiter unten. Nach Siemens (D. 211. 184) ist das Verfahren für arme Erze nicht zweckmässig; für solche mit ca. 2% Cu ist die Gewinnung von 94% des im Erze enthaltenen Cu nachgewiesen (Hauch, Ueber Cu-Gewinnung in Dewa, Siebenbürgen; D. 224. 230).

b) Aus kiesigen Erzen. Dieselben stellen gewöhnlich ein Gemenge von viel Eisenkies und wenig Kupferkies dar, können aber bei einem Gehalte von selbst nur ca. 2% Cu noch mit Vortheil verhüttet werden, da sich der Cu-Gehalt auf sehr einfache Weise konz. lässt.

Rösten der Erze. Werden solche Erze, in losen Haufen aufgeschichtet, in Brand gesetzt, so erfolgt, neben der Entfernung flüchtiger Substanzen, besonders As- und Sb-Verbindungen, zunächst nur eine Oxydation des Eisenkieses, wobei poröses Fe_2O_3, SO_2 und S erhalten werden. Solange noch S in zur Bindung von Cu als Cu_2S hinreichender Menge vorhanden ist, bildet sich kein Cu_2O oder CuO, sondern das leicht schmelzbare Cu_2S zieht sich aus dem entstehenden Fe_2O_3 immer mehr und mehr nach dem Innern des Stückes, und bei richtig geleiteter Röstung werden schliesslich nahezu Cu-freie Schalen und sehr Cu-reiche Kerne erhalten, die mechanisch getrennt werden; die Kerne stellen das Erz in reinerer Form dar. Die Wanderung des

Cu_2S gegen das Innere der Stücke soll durch die geringe Adhäsion des geschmolzenen Cu_2S am Fe_2O_3 bedingt sein (Schertel, D. **206**. 284); über die Vorgänge beim Kernrösten vergl. Karsten, Werther (J. pr. **58**. 321), Plattner (Die metallurg. Röstprozesse, Freiberg 1856 und Allgem. Hüttenk. **2**. 158), von Lürzer, der den typischen Prozess von Agordo im Venezianischen, Bredberg, der die Arbeit in schwedischen Hütten (P. A. **17**. 279) beschrieben hat. In neuerer Zeit wird, um die SO_2 nicht zwecklos verloren gehen zu lassen und ihre schädigenden Wirkungen auf die Umgebung zu verhindern, das Kernrösten in mit einem Bleikammersysteme verbundenen Kiesröstöfen, sogen. Kilns, ausgeführt.

Roharbeit. Dem Rösten folgt das Schmelzen der Erze mit Zuschlägen von Kalkspath, Flussspath, Schlacken, wobei eine aus den Silikaten von Eisenoxydul- und alkalischen Erden bestehende Rohschlacke und der Kupferstein, auch Kupferrohstein genannt, der Hauptsache nach ein Gemenge der Sulfide von Cu und Fe, verunreinigt mit kleinen Mengen von Zn, Ni, Co, Ag, Pb, As, Sb gewonnen werden. Ist der Rohstein aus sehr reinen Erzen dargestellt, so wird er vollständig geröstet, dabei aus Cu_2S nahezu vollständig Cu_2O und CuO, daneben nur ganz geringe Mengen von $CuSO_4$ gewonnen und das Röstprodukt darauf mit Kohle reduzirend verschmolzen. Die Produkte sind unreines Metall, sogen. Schwarzkupfer, durch Reduktion des $CuSO_4$ entstehendes Cu_2S, sogen. Dünnstein und Schwarzkupferschlacke, die beide in passender Weise wieder in den Hüttenprozess eingeführt werden. Das Schwarzkupfer enthält 92 bis 95% Cu, daneben Pb, Fe, Ni, Co, Zn, Ag und S; ist der Ag-Gehalt in den Steinen irgend nennenswerth, so werden dieselben so geröstet, dass thunlichst alles Ag als Ag_2SO_4, die übrigen Metalle dagegen als Oxyde erhalten werden, worauf durch Auslaugen mit heissem H_2O das Ag_2SO_4 gelöst und von den Oxyden der anderen Metalle getrennt wird (Ag-Extraktion von Ziervogel; Näheres bei Ag). Bei unreineren und ärmeren Erzen wird der Rohstein nicht vollständig geröstet und sofort zur Schwarzkupfergewinnung verwendet, sondern es wird nach theilweiser Röstung durch neuerliches Einschmelzen mit Schlackenzusätzen ein reinerer und Cu-reicherer Stein, der Konzentrations- oder Spurstein, gewonnen, der sodann nach vollständigem Rösten, wie sonst der Rohstein, auf Schwarzkupfer, Dünnstein und Schwarzkupferschlacken verarbeitet wird. Der Dünnstein ist stets ein Gemenge von Cu_2S, FeS und Cu; letzteres schmilzt mit den Sulfiden zusammen und bleibt bei raschem Erkalten durch die ganze Masse vertheilt (Plattner, B. H. Z. **1885**. Nr. 17). Bezüglich der Ausführung der vorstehend beschriebenen Operationen unterscheidet man das auf dem Kontinent zumeist gebräuchliche Verfahren in Schachtöfen von dem in England ausgebildeten in Flammöfen, das eine grössere Zahl von Einzeloperationen umfasst, somit komplizirter als das kontinentale Verfahren ist, und als Besonderheit die Röst- und Schmelzoperationen vielfach mit einander verbindet. Betreffs der technischen Details bei beiden Arten des Hüttenprozesses muss auf die Hand- und Lehrbücher der Metallurgie von Rammelsberg, Percy, Kerl u. s. w. verwiesen werden.

Reinigung des Schwarzkupfers. Um dasselbe von fremden Elementen thunlichst zu befreien, wird es auf dem Garherde oder im Raffinirofen unter Einwirkung eines durch ein Gebläse gelieferten, oxy-

end wirkenden Luftstromes eingeschmolzen, dabei S, As und Sb fast
nz verflüchtigt, die übrigen Metalle, natürlich auch etwas Cu, oxydirt
l die Metalloxyde durch zugesetzten Quarz oder das Ofenfutter als
ikate in die Kupfergarschlacke übergeführt. Wird die Oxydation
früh unterbrochen, so enthält das Cu noch nennenswerthe Mengen
lerer Metalle und besitzt nicht die erforderlichen physikalischen Eigen-
ıaften, es ist noch nicht gar; dauert dieselbe jedoch zu lange, so
steht viel Cu_2O, das sich im metallischen Cu auflöst; auch solches
ergares Cu hat nicht die gewünschte Biegsamkeit, Festigkeit u. s. w.
s Eintreten der möglichst vollständigen Gare wird durch eine Probe-
nahme zu bestimmen gesucht, und soll sich ein in das flüss. Cu
getauchter, blanker Eisenstab, das Gareisen, mit einem dünnen Blatte
er einem netzförmigen Ueberzuge bedecken, der, ohne zu brechen,
h mehrmals hin- und herbiegen lassen muss. Ist dieser Punkt erreicht,
wird das Gebläse abgestellt, die Oberfläche des Metalles von der
hlacke gereinigt, das Metall nun oberflächlich erstarren gelassen, mit
asser bespritzt und die so gebildeten dünnen Scheiben, die Rosetten,
gehoben und in Wasser getaucht, wobei sie sich mit einer dünnen
hicht von Cu_2O überziehen; das Rosettenkupfer ist Handelswaare.
s im Herde zuletzt übrigbleibende Cu heisst König und wird bei
ıer folgenden Operation wieder zugesetzt. Beim Raffiniren im Zug-
mmofen wird das Cu stets übergar und muss durch eine nachfolgende
duktion von Cu_2O befreit werden. Dabei wird das von der Schlacke
freite Metall mit Holzkohlenklein bedeckt und mit einer Stange aus
ünem Holze gut durchgerührt, was das Polen heisst. Die aus dem
lze sich entwickelnden gasförmigen Produkte bewirken die Reduktion
s Cu_2O und wird der Verlauf derselben gleichfalls durch Entnahme
n Proben und Prüfung des Cu auf Ansehen, Farbe des Bruches,
stigkeit und Biegsamkeit kontrolirt; das gepolte Cu heisst auch
mmergar, weil es zur Bearbeitung unter dem Hammer oder zwischen
alzen die nöthige Eignung besitzt. Bezüglich der Details in der
ısführung der einzelnen hüttenmännischen Operationen muss gleich-
ls auf die genannten Spezialwerke verwiesen werden. Bezüglich der
ngen fremder Metalle in garem oder übergarem Cu können folgende
ıalysen als Beispiele dienen.

	I	II			III	IV	V
		a	b	c			
. . . .	99,31	99,944	99,799	99,916	98,9048	99,5200	99,6125
. . .	0,10	0,056	0,056	Spur	0,0287	0,0280	0,0292
. . . .	0,21	—	0,038	0,069	0,0208	0,0232	0,0200
. . . .	—	—	—	—	0,0223	0,0228	0,0172
. . .	—	—	—	—	0,0059	0,0031	0,0023
. . . .	0,28	—	—	—	0,2200	0,2142	0,2112
. . . .	0,02	Spur	0,107	0,015	0,0029	0,0039	0,0039
. . . .	—	—	—	—	0,7464	0,1546	0,0752
. . . .	—	—	—	—	0,0036	0,0021	0,0024

I. Hammergares Cu von Riechelsdorf nach Genth; II. ebensolches von Dillen-
g, a) obere, b) mittlere Scheibe, c) Kupferkönig nach Genth; III. übergares Cu;
dicht gepoltes Cu; V. zäh gepoltes Cu nach Hampe (D. 258. 168).

Ueber Analysen von Cu verschiedenen Ursprungs vergl. die Spezialwerke über Metallurgie, auch Zusammenstellung der einschlägigen älteren Literatur in Gmelin (6. Aufl. **3.** 587).

Nach Untersuchungen von Hampe (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen **1875.** 21, 22) betragen die fremden Bestandtheile im Werkkupfer selten mehr als 0,4 bis 0,7%; als Metalle sind enthalten Ag, Co, Ni; die übrigen als O-Verbindungen; Bi und Pb lösen sich als Arseniate und Antimoniate, wie Cu_2O, im metallischen Cu auf, wesshalb der O nur zu einem geringen Theile als Cu_2O vorhanden ist. Im hammergaren Cu von Ocker beträgt der als Cu_2O vorhandene O nur ein Fünftel des ganzen, und ist die Menge des Cu_2O überhaupt geringer, als gewöhnlich angenommen wird; unreines, hammergares Cu von Ocker enthält 0,16 bis 0,35% Cu_2O; das viel reinere Cu vom Mansfeldischen 0,67%. Der S ist im Werkkupfer als SO_2 enthalten, und scheint die grösste Menge desselben 0,002 bis 0,004% zu betragen; durch Glühen im CO_2-Strome wird es ausgetrieben, im H-Strome in H_2S verwandelt. Das im dicht gepolten Cu als Metall enthaltene Ni wird beim Raffiniren nicht entfernt; von 0,28% im Schwarz-Cu gingen 0,21% in das raffinirte über. Ueber Einfluss fremder Elemente auf die Eigenschaften des Cu siehe bei diesen.

Neuerungen im Cu-Prozesse. Durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf geschmolzenes Cu_2S soll Bildung von metallischem Cu erfolgen, indem der O des H_2O mit S SO_2, in geringem Maasse mit Cu Cu_2O bildet, dieses aber durch den H wieder reduzirt wird (Schliephacke, D. **264.** 613; Pat.). Durch Behandeln von geschmolzenem Cu_2S mit Wasserdampf in Weissglühhitze erfolgt nach älteren Versuchen von Regnault (1837) diese Umsetzung thatsächlich. — Durch Erhitzen von geschmolzenem Cu_2S im Bessemer-Konverter, bis die anfangs auftretenden Dämpfe von SO_2 verschwunden sind, wird ein Cu_2O-haltiges Rohkupfer erhalten, das durch Zugabe von Holzkohle und Durchblasen von Holzkohlenstaub mittelst des Gebläsewindes im Konverter auch hammergar gemacht wird (Manhes, B. **1881.** 2432; Pat.); das auf solche Art dargestellte Cu enthält höchstens 1 bis 1,5% fremde Elemente (Gruner, A. Min. [8] **3.** 429; auch Manhes, D. **250.** 79, 123). Durch Anwendung des basischen Futters im Konverter wird besonders die Ausbeute an Schwarzkupfer bedeutend gesteigert, und konnten bis 94% Cu statt 56% nach dem gewöhnlichen alten Verfahren gewonnen werden; dabei enthielten die Schlacken im basischen Konverter nur 25% Cu gegenüber 55% im sauren (Gilchrist, Ch. Soc. Ind. **10.** 4). In Bogoslowsk im Ural wird im Bessemer-Konverter Rohstein zuerst auf Weissstein mit 64% Cu, dieser in seiner zweiten Operation auf Schwarzkupfer mit 96% Cu verarbeitet (Auerbach, B. H. Z. **51.** 462).

Raffiniren von Schwarzkupfer kann durch Einblasen von Wasserdampf in das geschmolzene Metall erzielt werden; die fremden Metalle werden oxydirt, H-Verbindungen entweichen; das Ende des Prozesses ist erreicht, wenn eine erkaltete Probe dem rothen Bruche entsprechend die nöthige Menge von Cu_2O im Metalle zu erkennen gibt (Guillemin, D. **198.** 92). Auf ganz ähnliche Weise kann durch Einrühren von ca. 8% $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$, resp. durch das aus denselben entweichende H_2O das Raffiniren erfolgen (Wirth, D. **236.** 504); auch

Kupfermangan kann verwendet werden (Levitzky, Ch. C. 1880. 208). Um speciell As und Sb unter möglichst geringem Verluste von Cu durch Uebergang in die Schlacke zu entfernen, soll das Ofenfutter aus Kalk bestehen und das Rohkupfer auf einer Unterlage von $CaCO_2$ und MnO_2 erh. werden, wobei die entweichenden Gase, CO_2 und O, eine Vertheilung und Oxydation der Masse bewirken, und die gebildete As_4O_6 an CaO und MnO gebunden in die Schlacke geht; bei zweimaliger derartiger Behandlung ist das Cu frei von As (Garnier, C. r. **93**. 1148).

Polen von Cu unter Zusatz von P. Durch Zusatz von P zum Cu wird zunächst das Maximum der Zähigkeit zu erreichen gesucht und dann in gewöhnlicher Weise gepolt; der P wird als Phosphorkupfer mit 7% P-Gehalt angewendet und darf seine Menge auf 100 Thle. Cu nur 0,07 Thln. P entsprechen; die Qualität des Cu wird nach Erfahrungen von Percy auf den Werken von Chatham verbessert, das Polen geht rascher und billiger (Weston, Phil. Mag. [4] **50**. 542). Nach Hampe (D. **221**. 188) wird auf den Mansfelder Hütten durch Polen nach P-Zusatz ein Cu erhalten, das vollkommen dicht, frei von Poren ist und mit charakteristisch eingesunkener Oberfläche erstarrt. Das auch von Lismann (J. **1878**. 1109) empfohlene Verfahren bewährt sich auch an anderen Orten und erfolgt dabei Bildung von Oxydulmetaphosphat $(Cu_2)P_2O_6$ (Rössler, D. **233**. 48).

Werden nach Beendigung des auf Oxydation beruhenden Theiles der Raffinirarbeit flüss. Kohlenwasserstoffe in die geschmolzene Masse gepresst, so werden die Oxyde hierdurch reduzirt; dabei sollen auch ohne vorherige Oxydation durch den aus den Kohlenwasserstoffen frei werdenden H P, As und Sb in Form flüchtiger Verbindungen entfernt werden (Bull, Ch. Soc. Ind. **12**. 450; E.P. 6399. 1892). Nach Hampe (Ch. Z. **17**. 1692) tritt beim Leiten von Methan über Cu, das nicht weit über S. erh. ist, Spaltung des CH_4 ein, der C scheidet sich ab, der H wird absorbirt und entweicht beim Erstarren.

Um Cu von As zu befreien, wird dasselbe eingeschmolzen, Zn, Pb und Fe nach gewöhnlicher Art entfernt; sodann wird die Oxydation so weit getrieben, dass das Cu spröde wird und hellrothen Bruch zeigt, hierauf mindestens 10% des Cu an K_2CO_3 oder Na_2CO_3, auch deren Hydroxyde oder Nitrate zugesetzt und 20 bis 30 Minuten im flüssigen Zustande erhalten; nach Entfernen der Schlacke, Ausgiessen des Metalles in Mulden folgt Raffination und Polen wie sonst (Stone, Ch. Soc. Ind. **12**. 524; E.P. 4251. 1893).

II. Kupfergewinnung auf nassem Wege. 1. Aus Cementwässern. Durch freiwillige Oxydation von Kiesen entstehende Lsgn. von Vitriolen werden schon seit langer Zeit durch Einlegen von Fe in Form von Roheisen, Blechabfällen u. a. m. auf Cu verarbeitet; dieser Prozess heisst das Cementiren. Die älteste Angabe über Gewinnung von Cementkupfer findet sich bei Basilius Valentinus in der zweiten Hälfte des 15. Jahrh. und bezieht sich auf Schmölnitz in Ungarn (vergl. Kopp, Gesch. **4**. 161). In Neusohl in Ungarn, Goslar, Fahlun werden kleinere Mengen Vitriollaugen verarbeitet; auf der Insel Anglesea werden die Cementwässer durch Pumpen aus den Gruben gehoben, in Bassins klären gelassen und in Sümpfen, in denen Fe liegt, entkupfert. Das mit basischen Fe-Salzen gemischte Cu wird nach dem Trocknen beim

Schmelzen des Cu-Steines zugesetzt; es enthält nur ca. 15% Cu. Ueber Abscheidung des Cu aus armen Cementwässern vergl. Patera (D. **184**. 134).

2. Arme Erze, deren Aufarbeitung durch Schmelzprozesse nicht rentabel ist, können auf nassem Wege noch zu Gute gebracht werden durch Extraktion der rohen Erze mit Fe_2Cl_6- oder $Fe_2(SO_4)_3$- und NaCl-Lsg., wobei in der Kälte Lsg. ohne Fällung von S eintritt, indess beim Kochen S abgeschieden wird; basische Salze werden durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 in Lsg. übergeführt (E. Kopp, Monit. scient. [3] **1**. 394; D. **199**. 400). Lsg. von $Fe_2(NO_3)_6$ verwandelt Cu_2S in lösl. $CuSO_4$, indess das stets gleichzeitig vorhandene FeS_2 nur wenig angegriffen wird; die HNO_3 wird aus den niedrigeren N-O-Verbindungen durch Einwirkung von Luft und H_2O regenerirt (Perino, D.R.P. Nr. 44498; B. H. Z. **48**. 47). Nach dem neuesten, von Siemens und Halske (Ch. Ind. **14**. 446) ausgearbeiteten Verfahren werden die fein gemahlenen Erze mit H_2SO_4-haltiger Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ ausgelaugt, wobei folgende Reaktionen sich abspielen: 1. $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 + xH_2SO_4 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S + xH_2SO_4$; 2. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$; 3. $3Cu + Fe_2(SO_4)_3 = 3CuSO_4 + Fe_2O_3$; die Cu-haltigen Laugen werden elektrolysirt und ein Cu von gleicher Reinheit wie das elektrisch raffinirte gewonnen; von einem Gehalte der Erze von 2,48 bis 21,6% Cu bleiben 0,1 bis 0,6% im ausgelaugten Rückstande. In Höpfner's Cu-Prozesse erfolgt die Extraktion der Erze mit einer konz. Lsg. von $CuCl_2$ und NaCl, die auf 1 l 120 g Cu als $CuCl_2$ enthält; solche Lsgn. entziehen den Erzen Cu, Fe, Ag, As, Pb, Bi; das $CuCl_2$ geht dabei in Cu_2Cl_2 über, wird bei der Fällung wieder regenerirt und dient zu neuen Laugungen; das Erz wird fein gemahlen in der Wärme ausgelaugt; die Entkupferung erfolgt in vertikalen Gefässen mit zwei durch Diaphragmen gebildeten Abtheilungen; die Anoden-Abtheilung enthält die C-Anode, die Kathoden sind Cu-Bleche; die Lsgn. fliessen an beiden vorbei, das freiwerdende Cl wird dabei vom Cu_2Cl_2 aufgenommen; der an der Kathode vorbeifliessende Strom wird stets Cu-ärmer, der Anodenstrom behält seinen Cu-Gehalt, derselbe ändert nur seine Chlorirungsstufe; die Fällung der anderen aus dem Erze ausgelaugten Metalle erfolgt durch Cu_2O (Wedding, Stahl und Eisen **12**. 312).

3. Gewinnung aus gerösteten Kiesen oder Kiesabbränden. In Rio Tinto in Spanien, Foldalen in Norwegen, Linz a. Rhein u. a. O. werden geröstete Kiese oder Abbrände solcher aus den H_2SO_4-Fabriken entweder mit natürlichen, sauren Vitriollaugen oder mit schwacher HCl (2 bis 3° Bé.) in der Wärme gelaugt; die Cu-Lsgn. entweder mit aus FeS_2 und Generatorgasen erzeugtem H_2S (Foldalen, B. H. Z. **1856**. Nr. 25 bis 27; **1862**. 129) oder mit Fe gefällt. Ueber Laugung mit HCl vergl. Jezler (D. **217**. 478), Cross und Wells (B. **1884**. 293: Pat.); über Anwendung von saurer $MnCl_2$-Lsg. und Fällung mit CaS Wilson (Ch. N. **37**. 65). Durch Behandlung von Kiesabbränden, in welchen das Cu als CuO, CuS und $CuSO_4$ erhalten ist, werden durch Einwirkung von HCl und Luft am besten im Verhältnisse von 1 zu 4 bis 7 Mol. bei 400 bis 450° ca. 88% des enthaltenen Cu als in H_2O lösl., 10% als in angesäuertem H_2O lösl. gewonnen; nur 2% Cu, die als CuS vorhanden, bleiben ungelöst; das Fe_2O_3 der Abbrände bleibt unter den angegebenen Bedingungen unangegriffen zurück (Blattner

und Kestner, Ch. Z. 17. 466). Weitaus das gebräuchlichste Verfahren ist das der chlorirenden Röstung mit NaCl. Die Kiesabbrände, die sicher mehr S, als zur Bindung des Cu erforderlich ist, enthalten müssen, werden mit 10 bis 20% NaCl gemischt geglüht; dabei können zum Theil flüchtige Cu-Verbindungen entstehen und in einem Kondensator aufgefangen werden (Henderson, D. Ind.-Ztg. 1868. 156) oder es entsteht zuerst $CuSO_4$, das sich mit NaCl zu $CuCl_2$ und Na_2SO_4 umsetzt; durch Laugen mit H_2O und etwas HCl (aus den Röstgasen) wird alles $CuCl_2$ gelöst, mit H_2S gefällt und das CuS verhüttet; das Na_2SO_4-haltige Filtr. wird mit C gemengt geglüht, dabei Na_2S, und aus diesem durch Einleiten von CO_2 der zur Fällung gebrauchte H_2S dargestellt; das nebenher entstehende Na_2CO_3 wird verwerthet (Lunge, D. 204. 288). Ueber gleichzeitige Gewinnung von Cu und Ag aus Kiesabbränden von Rio Tinto, Tharsis, San Domingo vergl. Gibb (Ch. N. 31. 165) und Lunge (l. c. 31. 177); ferner Odling (Mon. scient. [3] 7. 1209). Statt der Fällung mit H_2S kann aus $CuCl_2$- und $CuSO_4$-haltigen Laugen, nach Zusatz von NaCl, durch SO_2 auch Fällung als Cu_2Cl_2 erfolgen, indem aus $CuCl_2$ durch SO_2 fast alles Cu als Cu_2Cl_2 neben H_2SO_4 und HCl, aus $CuCl_2 + CuSO_4$, ebenso neben H_2SO_4 Cu_2Cl_2 erhalten wird; ferner aus durch Stehen an der Luft aus $CuCl_2$ gebildetem Oxychlorid durch SO_2 neben H_2SO_4 auch Cu_2Cl_2 entsteht; dabei bleibt etwa vorhandenes AgCl in solchen Flüss. ebenso ungelöst wie Au und $PbSO_4$ und kann deren Trennung nach bekannten Methoden aus dem unlösl. Rückstande erfolgen. Das gefällte Cu_2Cl_2 wird mit Fe zersetzt oder mit CaO in Cu_2O verwandelt, das weiterhin in den Schmelzprozess eingeführt wird (Sterry Hunt, Ch. C. 1882. 684). Für die Verarbeitung mittelst chlorirender Röstung eignen sich nur Erze, die arm an As, Sb, Zn, Pb und CaO sind, gut; viel S im Erz ist durch Vorröstung zu entfernen; die NaCl-Menge soll sicher das Dreifache des S und das Einundeinhalbfache des Cu betragen (Flechner, D. 264. 617). Durch Rösten geschwefelter Erze mit Na_2CO_3 können $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ und $NaHSO_4$ erhalten werden; in höherer T. zerfällt letzteres, gibt die zur Bildung weiterer Mengen Sulfate aus Sulfiden erforderliche H_2SO_4, ebenso zerfällt das $Fe_2(SO_4)_3$ in Fe_2O_3 und SO_3, so dass schliesslich in H_2O lösl. $CuSO_4$ und Na_2SO_4 erhalten werden. Durch Krystallisation können aus dieser Lsg. 80% $CuSO_4$, der Rest als CuO gewonnen und dieses verschmolzen werden (Monnier, D. 206. 331). Durch Rösten des gemahlenen Erzes mit Na_2SO_4 bei schwacher Rothglut, bis das erst gebildete $FeSO_4$ zersetzt ist, bleiben Ag_2SO_4 und $CuSO_4$ unverändert, und können durch Auslaugen in der Wärme in Lsg. gebracht werden; hierauf Fällung des Ag durch Cement-Cu, Eindampfen der Lsg. von $CuSO_4$ und Na_2SO_4 mit Kohle und Glühen, wobei Cu und Cu_2O gebildet und durch Waschen von Na_2SO_4 getrennt werden, Raffination des Cu in gewöhnlicher Weise; Verlust an Cu soll 5% nicht übersteigen (Monnier, D. 255. 281). Zur Vorbereitung armer Erze für die Laugung ist auch das Brennen von aus Erz und Kalk hergestellten Steinen empfohlen worden (Wilkes, Ch. N. 31. 168).

4. Abscheidung des Cu durch Elektrolyse. Zur Ausscheidung des Cu aus $CuSO_4$-haltigen Lsgn. ist gegenwärtig an vielen Orten die Elektrolyse in Anwendung. As, Sb, Bi, Sn, Fe werden, wenn sie in zu grosser Menge vorhanden sind oder wenn die Spannung zu gross

wird, gleichzeitig mit dem Cu gefällt. Um dies zu verhindern, lässt man die Lsg. durch eine Reihe von Zellen gehen, in deren einer die Elektroden nur ein Drittel der Grösse der in den anderen haben, wodurch in Folge der grossen Spannung in dieser Zelle die Fällung der fremden Metalle eintritt und die in die anderen Zellen fliessende Flüss. normale Zusammensetzung erhält (Parker, E.P. 12898; Ch. Soc. Ind. **11**. 43). Bei der Verarbeitung von Ag-haltigem Cu wird durch Elektrolyse stets etwas Sb mitgefällt; seine Menge ist abhängig von dem Gehalte der Lsg. an Sb, der Spannung und der Stromdichte (Hampe, Ch. Z. **16**. 417).

III. Kupfergewinnung im Kleinen. Durch Reduktion von reinem CuO in einem Strome von gut gereinigtem H. Das CuO von entsprechender Reinheit kann durch wiederholtes Krystallisiren von $CuSO_4$ erst aus verd. HNO_3, dann H_2O, Fällen von Cu durch Elektrolyse, Ueberführen des Cu in $Cu(NO_3)_2$ und Zerlegen des letzteren in Glühhitze erhalten werden (Erdmann und Marchand, J. pr. **31**. 385). Durch Elektrolyse einer Lsg. von reinem $CuSO_4$ unter Anwendung von Pt-Elektroden; aus der angesäuerten Lsg. von unreinem $CuSO_4$ werden, so lange noch viel Cu in Lsg. ist, fremde Metalle wie Fe, Zn u. s. w. nicht gefällt (Millon und Commaille, C. r. **56**. 1249). Vergl. oben unter Gewinnung von Cu durch Elektrolyse. Bi kann vor der Elektrolyse durch vorsichtigen Zusatz von KOH mit dem sich zuerst ausscheidenden basischen Sulfate entfernt werden (Hampe, Z. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen **1875**. 21, 22). Durch Oxydation von unreinem Cu und Ausziehen des CuO mit Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure soll die Beseitigung von As und Sb gelingen (Vivian, P. Bl. **12**. 794; D.R.P. Nr. 58135). Die Abscheidung von Cu erfolgt nicht nur aus H_2SO_4- oder HNO_3-haltigen Lsgn., sondern auch aus NH_3-haltigen auf Zusatz von KNO_3 oder $NH_4.NO_3$ (Rüdorff, B. **21**. 3050). Am besten eignen sich Accumulatoren wegen der sehr konstanten Ströme; die Fällung ist viel schöner als bei Anwendung von Elementen oder direkten Maschinenströmen (Classen und Schelle, B. **21**. 2892). Aus Cu-Salzlsgn. wird kryst. Cu erhalten: 1. durch längeres Verweilen der Lsgn. in Holzgefässen (Wagner, Schw. **47**. 325); dabei setzt es sich in dichten duktilen Platten ab (Clement, A. ch. **47**. 440; Bischof, P. A. **3**. 195). — 2. Durch Reduktion von $CuSO_4$-Lsg. mit P bei gewöhnlicher T. und monatelanger Einwirkung wurden isolirte Octaëder erhalten (Wöhler, A. **79**. 126); auch durch Einwirkung von P auf CuO unter H_2O einmal beobachtet (Wicke, A. **82**. 145). Aus NH_3-haltigen Lsgn. scheidet P beim Kochen einen vorwiegend aus Cu neben geringen Mengen von Cu_2O bestehenden Niederschlag, der kein Phosphid enthält, ab (Oppenheim, B. **1872**. 979). — 3. Durch Sättigen von nicht zu konz. Lsg. von $CuSO_4$ mit SO_2 und Aufkochen, bis die zuerst grüne Flüss. wieder blau geworden und die SO_2 verjagt ist, entstehen blassrothe mikroskopische Octaëder und sechsseitige Tafeln (Wöhler, A. **79**. 127; Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] **42**. 28); ebenso beim Erhitzen von Kupferoxydoxydulsulfit mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 200° (Geitner, A. **29**. 350). — 4. Es entsteht durch Einwirkung von Alkali auf eine Lsg. von $FeSO_4$ und $CuSO_4$ bei ca. 210°, wobei das intermediär entstehende $Fe(OH)_2$ reduzirend wirkt. — 5. aus $CuSO_4$-Lsg. durch fein vertheiltes metallisches Cu bei 200°



(Wibel, Reduktion von Cu-Salzen; Hamburg **1864**. 13). — 6. Aus konz. $CuSO_4$-, besser $Cu(NO_3)_2$-Lsg. durch Eintauchen von blankem Cu-Blech, wobei zuerst Cu_2O-Kryst., dann glänzende Kryst. von Cu sich abscheiden (Hiller, A. **85**. 253; Mallet, Sill. [2] **30**. 253). — 7. Wird eine durch ein Diaphragma unten geschlossene, mit konz. Lsg. von $CuSO_4$ gefüllte Röhre in verd. Lsg. von NaCl eingetaucht, in die Cu-Lsg. ein Streifen dünnes Cu-Blech, in die NaCl-Lsg. eine durch einen Cu-Draht damit verbundene Zn-Platte eingeführt, so treten schon nach wenigen Stunden auf letzterer kubische Kryst. auf, die sich allmählich vergrössern und mit den natürlichen in jeder Hinsicht übereinstimmen (Warren, Ch. N. **57**. 184); einfacher noch, jedoch langsamer, werden schöne Kryst. durch Eintauchen eines mit Asbestpapier umwickelten Zn-Stabes in $CuSO_4$-Lsg. erhalten (Warren, Ch. N. **61**. 183); die schönsten Kryst. werden erhalten, wenn ein Zn-Stab direkt in eine Lsg. von 20 bis 40 g $CuSO_4$ in 400 ccm H_2O und 700 ccm H_2SO_4 gebracht wird; selbe erreichen oft 10 mm Länge, sind spectroskopisch frei von Zn, mitunter etwas S-haltig. Noch besser eignet sich eine Lsg. von 140 g $CuCl_2$ in 500 ccm H_2O und 40 ccm HCl; die Kryst. sind dann völlig rein (Duncan, Ch. N. **61**. 308). — 8. Wurde von Jörgensen (Gmelin-Kraut **3**. 588) in Meidinger-Elementen nach langem Gebrauche beobachtet; Nebel (Repert. Phys. **25**. 187) erhielt mit sechs derartigen Elementen noch schönere Kryst. als nach der Methode von Warren. Ueber Bildung und Darstellung von Mooskupfer, pulverigem und allotropem Cu siehe unten.

Eigenschaften. a) Kryst. Cu: Natürliches, gediegenes Cu kryst. in Formen des regulären Systems; oft auch Zwillinge; in Pseudomorphosen nach Rothkupfererz (Seligmann, J. Min. 1890. **1**. 206), auch nach Aragonit; häufig in gestrickten Formen, deren Aeste sich unter 60° schneiden (Rose, Reise nach dem Ural. Berlin 1831); doch auch derb, ohne deutliche Spaltbarkeit. Ueber kryst. Cu als Hüttenprodukt siehe bei Hausmann (J. **1850**. 26), Cotta (J. Min. **1850**. 432), Sandberger (J. **1851**. 751), Kerl (Handb. Hüttenkunde **1**. 220; Oberharzer Hüttenprozesse 117), Gurlt (Pyrogene künstl. Min. Freiberg **1857**. 11). Das aus Lsgn. kryst. abgeschiedene Cu (siehe oben) gleicht dem natürlichen völlig; über Formen künstlicher Kryst. siehe Brown (Sill. [5] **32**. 377). Farbe des reinen Metalls rosenroth; Cu_2O-haltiges Cu ist kupferroth. Hartes, elastisches, zähes Metall; seine Festigkeit und Zähigkeit sind abhängig von dem Gehalt an fremden Elementen; vergl. darüber bei Legirungen des Cu. Metalle als solche verändern die Eigenschaften des Cu mehr, als wenn sie in Form von Oxyden beigemengt sind. Nach Versuchen von Hampe (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen **1875**. 21, 22) verursacht Cu_2O mehr Kalt- als Rothbruch, wobei weniger als 0,25% O = 2,25% Cu_2O die Eigenschaften kaum ändert, indess bei einem Gehalte von 0,26% O aufwärts die Dehnbarkeit zwar merklich abnimmt, das Metall aber noch brauchbar ist; bei 0,75% O = 6,7% Cu_2O tritt deutlicher Rothbruch ein. S als Cu_2S veranlasst Kaltbruch; bei 0,05% S ist das Cu noch dehnbarer als gewöhnliches Raffinadekupfer, bei 0,25% S noch ziemlich dehnbar, bei 0,5% S stark kaltbrüchig. Te macht besonders beim Walzen rissig; in Schwarzkupfer wurden 0,093 bis 0,097%, in raffinirtem 0,083% ge-

funden (Egleston, D. **250**. 79, 123). As als $(Cu_2)_3As_2O_8$ bewirkt Kalt- und Rothbruch; dabei ist 0,1% As = 0,4% des Salzes ohne schlechten Einfluss; 0,55% As = 2,0% des Salzes machen stark kaltbrüchig und hart, auch etwas rothbrüchig; durch Reduktion des Salzes wird das Cu wieder zähe, da erst 1% As Rothbruch, jedoch keinen Kaltbruch hervorruft. Sb wirkt ähnlich, jedoch schwächer als As. Pb und seine Oxyde schädigen bei weniger als 0,15% Pb nicht, 0,3% macht schwach. 0,4% und mehr stark rothbrüchig; mehr als 0,45% Pb findet sich nicht in Cu, da alsdann Trennung in verschiedene Legirungen eintritt. Bi veranlasst schon bei 0,02% Rothbruch, bei mehr auch Kaltbruch: $Bi_2Sb_2O_8$ wirkt weniger schädlich, da Sb die Wirkung des Bi verringert: erst bei 0,7% = 0,19% Bi tritt Kalt- und Rothbruch ein (Hampe l. c.). Nach Stahl (D. **262**. 272) wirken ca. 0,25% Pb, 0,4% As, auch kleine Mengen von P, jedes Element für sich, auf Zähigkeit und Dichtigkeit des Cu geradezu günstig ein. Nach Roberts-Austen (Ch. Z. **17**. 611) beeinflusst ein Gehalt von 0,5% As die Festigkeit entgegen den Angaben Hampe's nicht; ein Gehalt an Bi dagegen erniedrigt die Festigkeit ganz erheblich. Cu lässt sich zu sehr feinen Blättchen, reines bis zu 0,0026 mm Dicke (Hampe l. c.) strecken; lässt in solcher Form grünes Licht durch; nach Braun (J. **1867**. 302) blaues, nach Bischoff (Das Kupfer. Berlin 1865) röthlichviolettes. Cu lässt sich zu sehr feinem Drahte ziehen; dabei wird es vorübergehend spröde, durch Ausglühen wieder dehnbar. Die Cu-Bleche besitzen bis 0,3 mm Dicke herab krystallin. Struktur, welche bei Anwendung derselben als +Elektroden in $Cu(NO_3)_2$-Lsg. zum Vorschein kommt; dünnere Bleche zeigen solche erst nach Erhitzen bis zum beginnenden Glühen (Kalischer, B. **1882**. 702). Gehämmertes, wie im H reduzirtes Cu zeigen beim Lösen in $(NH_3)_4CuCl_2$ gleich grosse Wärmeentwickelung, sind somit im Aggregatzustand nicht verschieden (Osmond, C. r. **100**. 1228).

Kapillaritätskonstante für Cu in fester Form $f = \alpha . 2r\pi + \beta r^2\pi$ in Grammen für Drähte von r in Millimetern ist für hart gezogenes Cu α = 2388 g, für ausgeglühtes Cu α = 0 (Quincke, P. A. **134**. 356).

SG. des natürlichen kryst. Cu 8,94, des elektrolytisch gefällten 8,914. des geschmolzenen 8,921, des ungeglühten Drahtes 8,939 bis 8,949, des geglühten Drahtes 8,930, des gehämmerten Drahtes 8,951, von gewalztem und sodann gehämmertem Blech 8,952 (Marchand und Scheerer, J. pr. **97**. 193). Durch H reduzirtes Cu hat 8,367 bis 8,416 (Playfair und Joule), in einer Leuchtgasatm. gegossenes 8,95 (Dick), galvanisch abgeschiedenes 8,952, nach dem Hämmern 8,958 (Schröder). Durch Erhitzen im Holzkohlenstaub und Abschrecken wird es weniger dicht; SG. geht von 8,921 auf 8,781 herab in Folge von Poröswerden durch Reduktion von CuO; durch mechanische Bearbeitung nach dem Glühen wird es dichter (Riche, A. ch. [4] **30**. 351). Nach Hampe (l. c.) ist SG. bei 17° 8,9565, auf 0° und luftleeren Raum und H_2O von 4° bezogen 8,945. Durch Schmelzen im H-Strome wird Cu blasig, das SG. geringer, durch Schmelzen im CO_2-Strome wird es dichter. Nach dem Schmelzen unter einer Schichte von NaCl, wodurch Absorption von Gasen verhindert wird, wird SG. 8,921 gefunden; dasselbe geht durch Zusammendrücken unter 300000 Pfund empor auf 8,930, was von dem Verschwinden kleiner Blasen herrührt (Marchand und Scheerer l. c.). Aeltere Angaben über SG. von geschmolzenem, gehämmertem Cu siehe in Gmelin-Kraut **3**. 589.

ıs SG. des flüss. Cu ist bei gleicher T. grösser als das des festen; zteres steigt in flüss. eingetaucht auf die Oberfläche (Nies und inkelmann, P. A. [2] 13. 43); mit dem Onkosimeter bestimmt im ıten Zustande 8,8, im flüss. 8,217 (Roberts und Wrightson, P. A.] Beibl. 5. 817).

Wärmeausdehnung. Der lineare Ausdehnungskoëffizient bei ·° ist für gediegenes Cu vom Lake Superior 0,00001690, für künsthes 0,00001678; der Zuwachs des Ausdehnungskoëffizienten für 1° Hundertmilliontel für gediegenes Cu 1,83, für künstliches 2,05; die ərlängerung der Längeneinheit für 0 bis 100° für gediegenes Cu 001708, für künstliches 0,001698 (Fizeau, C. r. 68. 1125). Die usdehnungswärme $\alpha = 0,0000951$; $\beta = 0,0000515$; $\delta = 8,936$; $= 0,0949$; $\lambda = 1,446$ (Buff, P. A. 145. 626).

S. 1207° (Guyton-Morveau), 1330° (Riemsdyk, Ch. N.). 32), 1398° (Daniell), 1000° Quincke (P. A. 138. 141); die ılorimetrische Bestimmung ergab 1054° (Violle, C. r. 89. 702), .00° (Ledebur, P. A. [2] Beibl. 5. 650); schmilzt leichter als Au, hwieriger als Ag; in flüss. Zustande blaugrün; unmittelbar vor ım Schmelzen spröde (Bischoff); dehnt sich beim Erstarren aus; $ı_2$O-haltiges ist leichter schmelzbar als reines Cu; wird aber nicht so ınnflüss. und erstarrt langsamer; bei viel Cu_2O-Gehalt tritt beim rstarren keine Ausdehnung ein, ebenso in Folge eines Gehaltes an , Zn, Pb (Karsten). Die Schmelzwärme $W_1 = 165$ (Ledebur c.). Die spez. Wärme ist abweichend von anderen Metallen in edriger und hoher T. gleich gross (Pionchon, C. r. 102. 675). Die .-Koëffizienten für 0 bis —58,22° 0,00418, für —68,65 bis -101,30° 0,00426, für —113,08 bis —122,82° 0,00424 (Cailletet ıd Bouty, C. r. 100. 1188). Die Leitungsfähigkeit für Wärme ;i 15° K = 41,52 (Kirchhoff und Hansemann, P. A. [2] 13. 406); ıch anderen Einheiten $K_0 = 0,7198$, $K_{100} = 0,7226$ (Lorenz, P. A. ;] 13. 422, 582); bei 17,5° für Cu = 104,7, wenn Ag = 100 (Poloni, . A. [2] Beibl. 7. 34). Ueber Reflexion polarisirter Wärme;rahlen vergl. Knoblauch (P. A. [2] 10. 654); über Wärmeusstrahlung von polirtem und geschwärztem Cu vergl. M'Farlane 'roc. R. Soc. 20. 90).

In Weissglut, auch durch die von 600 Bunsen'schen Elementen ərvorgebrachte T. im H-Strome flüchtig (Despretz, C. r. 48. 362); ɔmmt im Knallgasgebläse ins Kochen. Nach Riemsdyk (Ch. N. 0. 32) in Tn. weit über dem S. nicht merklich flüchtig; nach Roskell ɔh. N. 33. 77) auch bei Abwesenheit von NaCl oder anderer Salze ılbst bei Schmelz-T. bemerkbar flüchtig. Durch einen von einer 'ynamomaschine gelieferten Strom von 250 bis 300 Ampères können 50 g Cu unter Kohlenstaub geschmolzen fast völlig verdampft werden ;iemens und Huntington, Ch. N. 46. 163).

Ueber das Spectrum des Cu siehe bei Schuster (Proc. R. Soc. l. 337) und Ciamician (A. W. 76. 2. Abth. 499); über das ultraviolette pectrum Hartley (Soc. 41. 84); über Umkehrung der Spectrallinie = 510 (Milliontelmillimeter) im Grünen bei Cornu (C. r. 73. 332); ber Absorption der verschiedenen Spectralfarben durch Cu-Salze, ihre eziehungen zum AG. und der Affinität zum O bei Bailey (Soc. 37. 28); über Absorptionsspectren und das Verschwinden des ganzen

ultrarothen Theils des Spectrums bei Becquerel (C. r. **96**. 1215). Ueber Lichtbrechungsvermögen der Lsgn. von Salzen vergl. Valson (C. r. **76**. 224); über Einwirkung des Lichtes auf Cu-Verbindungen Eder (M. **6**. 495).

Das Leitungsvermögen für Elektrizität $\varkappa_{15} = 24,04$ (Kirchhoff und Hansemann, P. A. [2] **13**. 406); $\varkappa_0 . 10^5 = 45,74$, $\varkappa_{100} . 10^5 = 33,82$ (Lorenz l. c. [2] **13**. 422, 582); für Cu bei 18° 95,77, wenn Ag = 100 (Poloni l. c. Beibl. **7**. 34); für Cu gleich dem des Ag (Weiller, D. **253**. 134). Bei den höchsten Kältegraden nimmt der Leitungswiderstand viel schneller ab als die absolute T., so dass der Werth 0 für den Widerstand noch lange vor dem absoluten Nullpunkte eintreten muss (Wroblewsky, P. A. [2] **26**. 27). Für Cu-Draht sinkt der Leitungswiderstand bei wachsender Stromstärke anfangs, steigt dann aber über den Anfangswerth (Götz, P. A. [2] Beibl. **10**. 709); in einem vertikal aufgehängten Cu-Drahte ist er etwas grösser, wenn der Strom aufwärts geht, als umgekehrt (Bidwell, Phil. Mag. [5] **23**. 499). Ueber elektromotorische Kraft von Cu und Zn in Berührung mit schlechten Leitern, als Paraffin, Guttapercha u. s. w. vergl. Ayrton und Percy (Proc. R. Soc. **27**. 219); für Cu in NaCl-Lsg. ergibt sich innerhalb 0 und 100° eine bedeutende und kontinuirliche Vermehrung derselben, bis 78° um 0,17 des Werthes bei 21°; die Verminderung derselben für Cu in $CuSO_4$-Lsg. ist sehr bedeutend, bis 91° um 0,43 des Anfangswerthes bei 22°; für Cu in $ZnSO_4$-Lsg. bis 80° um 0,33 des Werthes bei 25° (Voller, P. A. **149**. 394). Ueber Aenderung der elektromotorischen Kraft von Cu in $CuSO_4$-Lsg. durch Belichten vergl. Pellat (C. r. **89**. 227) und Hankel (J. **1877**. 155). Ueber Beziehungen zwischen chemischer Affinität und elektromotorischer Kraft siehe bei Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] **19**. 1, 102, 197).

Grösse der Moleküle. Nach Versuchen über Kontaktelektrizität ist der Durchmesser nicht viel, wenn überhaupt kleiner, als 1/10000000 mm (Thomsen, P. A. [2] Beibl. **8**. 430); nach $d = \sqrt{\frac{960400}{v}} - 44$, worin v die relative Geschwindigkeit im molekularen Leitungsvermögen bedeutet, berechnet für 0,5 Cu in 10^{-9} cm = 138 (Jäger, M. **8**. 498).

b) Mooskupfer wird das in den Blasenräumen der bei der Darstellung des Cu im Grossen fallenden „Steine" enthaltene Cu genannt, über dessen Bildung nur Vermuthungen vorliegen. Nach Plattner (vergl. Percy, Metallurgie, übertragen von Knapp, **1**. 410) löst geschmolzener Kupferstein Cu auf, das bei raschem Abkühlen sich nicht ausscheidet, sondern dem Steine eine grauliche Farbe und feinkörnige Oberfläche gibt, während es bei langsamer Abkühlung in den Höhlungen zur Abscheidung kommt, indess der Stein seine normale blauschwarze Farbe zeigt; das Cu würde ein ähnliches Verhalten zeigen wie der im Roheisen enthaltene C. Nach Liversidge (Ch. N. **35**. 68) soll die Entstehung dieser Art von Cu durch einen besonderen Krystallisationsvorgang, Crystallization by thermoreduction, bedingt sein; nach Hutchings (Ch. N. **35**. 117, 186) kann nur durch feuchten H aus Cu_2S Cu abgeschieden werden, trockener H ist ohne Wirkung. Ueber Bildung von Mooskupfer vergl. auch Readwin (Ch. N. **35**. 144, 186, 195) und Collins (l. c. **35**. 154). Bildet eigenthümliche Anhäufungen faden-

miger Struktur; Stärke von den feinsten Fäden bis 3/16 engl. Zoll
rchmesser, Länge bis zu 5 Zoll; unter dem Mikroskop sind die Fäden
t Längslinien und Furchen versehen, erscheinen wie aus feineren
sern bestehende Bündel, als ob sie mit Gewalt durch eine enge
ffnung gepresst wären; Farbe auf demselben Stücke oft von Messing-
lb bis Rubinroth; den Analysen zufolge sehr reines Cu, da 98,5
; 99% Cu, 0,4 S, 0,5 bis 1% fremde Metalle (Napier) gefunden
rden.

c) Pulverförmiges Kupfer entsteht durch Reduktion von
CO_3 im H-Strome bei möglichst niedriger T. (Osann, P. A. 52.
6); durch Digestion von konz. säurefreier $CuSO_4$-Lsg. mit Zn (Schiff,
118. 89). Nach Böttger (A. **39.** 172) wird mit Zn gekocht, nach
tfärbung der Flüss. das Cu-Pulver mit verd. H_2SO_4 ausgekocht, ge-
schen, zwischen Papier ausgepresst, bei 75° oder im H-Strome ge-
cknet. Es entsteht ferner durch Reduktion eines Gemisches gleicher
l. konz. HCl und ges. $CuSO_4$-Lsg. mit Zn-Blech und Vertheilen des
bildeten Cu-Schwammes durch Schütteln (Löw, N. J. Ph. **21.** 340);
rch Glühen von 5 Thln. Cu_2Cl_2 mit 6 Thln. Na_2CO_3 und NH_4Cl und
swaschen (Wöhler und Liebig, P. A. **21.** 582). Durch Zusatz
n NaCl zu konz. $CuSO_4$-Lsg. erhaltenes $CuCl_2$ wird nach dem Ab-
ssen vom Na_2SO_4 mit Kupferfeile zu Cu_2Cl_2 reduzirt, dieses durch
chen mit KOH oder NaOH in Cu_2O verwandelt und durch siedende
d. H_2SO_4 daraus Cu erhalten, das schnell zu waschen, abzupressen
d zu trocknen ist (Wagner, J. **1857.** 246). Durch Reduktion einer
I_3-haltigen Lsg. von CuO mit Traubenzucker und so viel KOH, dass
bleibender Niederschlag entsteht, in Koch-T. und Auswaschen des
fällten wird ebenfalls pulverförmiges Cu erhalten (Stolba, J. pr.
. 463). Das nach letzter Methode bereitete Cu wird durch kochende
l nicht angegriffen, hat auch wenig Neigung zur Oxydation (Stolba).
rbe dunkelroth, matt; das zarte Pulver schweisst nach dem Pressen
rch Glühen zur dichten Masse zusammen. Ueber seine Fähigkeit,
se zu absorbiren, siehe unter Verhalten.

d) Allotropes Kupfer. Durch Elektrolyse einer durch kurzes
chen basisch gemachten 10%igen Kupferacetatlsg. mit zwei Bunsen-
en oder drei Daniell'schen Elementen und unter Verwendung einer
Pt-Elektrode und einer +Cu-Elektrode, die parallel auf 3 bis 4 cm
tfernung von einander gestellt sind, entsteht auf der der +Elektrode
gewendeten Seite des Pt eine Schicht von sogen. allotropem Cu,
less die andere Seite sich mit gewöhnlichem Cu überzieht. Farbe
s allotropen Cu weniger roth als die von gewöhnlichem; ausser-
lentlich spröde, im Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiblich;
. ungefähr 8,0 bis 8,2, somit bedeutend niedriger als von gewöhn-
hem; sehr oxydabel; vom Pt abgelöst irisirt es schon nach wenigen
nuten und wird schliesslich tiefblau; wird durch verd. HNO_3 (1:10)
rst blank, entwickelt weiterhin N_2O und bedeckt sich mit einem
warzen Ueberzug; durch verd. H_2SO_4 wird es in gewöhnliches Cu
wandelt; es enthält keinen H, auch kein Kupferhydrür (Schützen-
rger, C. r. **86.** 1265). Nach Wiedemann (P. A. [2] 6. 81) be-
ht das sogen. allotrope Cu aus einer dem elektrolytischen Gesetze
sprechenden Menge von Cu und bis 35% CuO, was Schützen-
rger (Bl. [2] **31.** 291) für unrichtig erklärt, da die Umwandlung

in gewöhnliches Cu beim Aufbewahren oder Erwärmen ohne Gewichtsveränderung sich vollzieht.

Atomgewicht wurde durch Reduktion von auf nassem Wege bereitetem CuO mit H zu 63,31, wenn O = 16, gefunden (Berzelius. P. A. 8. 182); auf gleichem Wege aus durch Glühen von $Cu(NO_3)_2$ bereitetem CuO 63,46 (Erdmann und Marchand, J. pr. **31.** 385; **37.** 65); auf demselben Wege 63,13 (Millon und Commaille, C. r. **57.** 147); 63,3296 (Hampe, Z. f. B.-, H.- u. Sal.-Wesen in Preussen **1875.** 21, 22); 63,172 (Hampe, Fr. **1877.** 459); nach den vertrauenswerthesten Bestimmungen neu berechnet zu 63,173 für H = 1, zu 63,318 für O = 16 (Clarke, Phil. Mag. [5] **12.** 101); durch Ueberführen von künstlichem Atacamit $CuCl_2 . 3CuO + 1,5H_2O$ mit H_2SO_4 in $CuSO_4$ und Calciniren desselben zu CuO für S = 32,074 Cu = 63,458, für S = 32 Cu = 63,468 (Baubigny, C. r. **47.** 854, 906, 951, 1369); durch Bestimmung des elektrolytischen Aeq. bei Anwendung von Stromstärken von mehr als 0,25 Ampère ergibt sich das Verhältniss zu Ag = 3,39983, somit fast ganz gleich 3,408, dem doppelten Quotienten von AG. 107,66 für Ag und 63,18 für Cu (Shaw, Phil. Mag. [5] **23.** 138; Beach. Phil. Mag. [5] **36.** 384); durch Bestimmung der Ag-Menge, die durch Cu aus einer Lsg. von $AgNO_3$ bei T. unter 0° gefällt wird, wurde gefunden Cu = 63,450 mit einem Fehler von ± 0,0006, wenn Ag = 107,675 (Richards, Ch. N. **58.** 55); durch Elektrolyse von ganz reiner Lsg. von $CuBr_2$ und Bestimmung des Cu wie auch des Br mit $AgNO_3$, auf Br = 80,007 bezogen, wurde gefunden Cu = 63,648, auf Ag = 108,0 bezogen, Cu = 63,643, im Mittel somit 63,645 mit einer Maximalabweichung von ± 0,018 (Richards, Ch. N. **63.** 20, 34, 43). Durch Elektrolyse von entwässertem $CuSO_4$ wurde Cu, die frei gewordene H_2SO_4 durch Fällen als $BaSO_4$ bestimmt und unter Anwendung von O = 16, Ba = 137,10, S = 32,06 berechnet sich das Mittel von vielen Versuchen zu 63,605 (Richards, Z. anorg. Ch. **1.** 150). Das selbst durch anhaltendes Glühen dargestellte CuO enthält noch 0,006 bis 0,088 % N (Richards, Z. anorg. Ch. **1.** 187), wahrscheinlich herrührend von der Zersetzung der NO_3-Gruppe, und kann das Gas wegen starker Sinterung der Oberfläche nicht entweichen (Richards und Rogers, Ch. N. **68.** 240, 250). Da dies bei Bestimmung des AG. durch Reduktion mit H noch bemerklich ist, so ist an den früheren Bestimmungen eine Korrektur anzubringen, und rechnet sich nunmehr der Mittelwerth für Cu = 63,604, wenn O = 16, Cu = 63,44, wenn O = 15,96. Cu = 63,09, wenn O = 15,87 (Richards l. c.). Hinrichs (Ch. N. **68.** 171; Z. anorg. Ch. **5.** 293) hält die Bestimmungen von Richards wegen willkürlicher Weglassung gewisser Werthe für unrichtig, den aus dem elektrolytischen Aeq. Cu: 2Ag = 3,402 nach Shaw, Rayleigh und Gray, sowie durch seine Berechnung nach der Grenzmethode (C. r. **116.** 695, 753) sich ergebenden Werth von 63,5 für den richtigsten. Meyer und Seubert (Atomgewichte 1883) berechneten das AG. zu 63,18.

Die Werthigkeit wird für das Atom in den Oxydverbindungen. wie für das Mol. in den Oxydulverbindungen, in denen zwei mit einer Affinität unter einander gebundene At. angenommen werden, gleich 2 gesetzt (vergl. Traube, B. **1886.** 1117).

H wird in Glühhitze von Cu absorbirt, und zwar von Cu-Draht 0,306 Vol., von Cu-Schwamm 0,6 Vol. (Graham, Phil. Mag. [4] **32.**

503); durch Reduktion von CuO im H-Strome bei voller Glut wird nur dann merklich H fixirt, wenn das gebildete Cu in der H-Atm. erkaltet; wird jedoch nach beendeter Reduktion noch in voller Glühhitze CO_2 übergeleitet, so wird der H völlig verdrängt; neuer Cu-Draht vermag mehr H zu binden als öfters gebrauchter (Thudichum und Hacke, Soc. 1876. **2.** 251); galvanisch gefälltes Cu absorbirt bei 0° und 760 mm sein 4,4faches Vol.; das Gasgemisch besteht aus 77,3 H, 8,4 CO, 11,1 CO_2 und 3,2 Wasserdampf (Lenz, J. pr. **108.** 438). Nach Soret (C. r. **107.** 733) enthalten alle elektrolytisch gefällten Niederschläge von Cu, die von schmutziger, mehr oder weniger brauner bis schwarzer Farbe sind, Gas; die Hauptmenge desselben ist H, ausserdem etwas CO_2 und Spuren von CO; die Gase sind nur occludirt, nicht chemisch gebunden; nach weiteren Untersuchungen Soret's (C. r. **108.** 1298) vermindert sich die Menge der occludirten Gase mit der Dauer der Elektrolyse, auch mit dem Steigen der T.; sie wächst mit steigendem Gehalte an Säure im Elektrolyt; in beiden Fällen werden Cu-Platten von geringerer Zerbrechlichkeit erhalten, als sonst; die Zerbrechlichkeit des Cu hängt vom CO_2-Gehalt ab; aus sauren Bädern wird vornehmlich H, aus neutralen der Hauptsache nach CO_2 aufgenommen. Die Occlusion von 1 Vol. Cu beträgt 4,78 bis 4,81 Vol. H (Neumann und Streintz, M. **12.** 642); in mit H reduzirtem und in CO_2 erkaltetem Cu ist dieselbe bei schwachem Erhitzen nicht sehr bemerklich, da bei dieser T. nur wenig Gas abgegeben wird (Neumann, M. **13.** 40).

O und ebenso Luft sind auf kompaktes Cu bei gewöhnlicher T. bei Ab- oder Anwesenheit von Wasserdampf ohne Wirkung; in höherer T. läuft es gelb, dann violett an, überzieht sich mit einer schwarzen Kruste, die nach aussen zu aus CuO, nach innen aus Cu_2O besteht, beim Erkalten abspringt, sogen. Kupferhammerschlag. Feinvertheiltes Cu verbrennt an der Luft noch weit unter Glühhitze zu CuO; im H-Strome unter Glühhitze reduzirtes Cu geht an der Luft durch seine ganze Masse in Cu_2O über, in Glühhitze reduzirtes ist luftbeständig (Berzelius, A. **61.** 1). In Weissglut verbrennt geschmolzenes Cu mit hellgrünem Lichte zu CuO, Kupferblumen. Cu-Draht mit einer Mischung gleicher Vol. ges. Lsgn. von $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 benetzt, absorbirt O bei gewöhnlicher T. quantitativ; für CO enthaltende Gemenge ist diese Methode natürlich nicht geeignet (Hempel, Fr. **1881.** 499). — Wasserdampf wird in Weissglut nur langsam unter Bildung von H und CuO zersetzt (Regnault, A. ch. **62.** 364); behufs Kondensation durch Cu-Röhren geleiteter Wasserdampf gibt Cu-haltiges H_2O (Chevreul, C. r. **77.** 1137). In Folge seines Gehaltes an Salzen nimmt bei gewöhnlicher T. durch Cu-Röhren fliessendes H_2O gleichfalls Metall auf; kurze Zeit nach Einrichtung einer Leitung enthielten 10000 Thle. H_2O 0,072 Cu, nach 13 Jahren noch 0,008 Cu; beim Waschen wird Seife durch solches H_2O sichtbar grünlich gefärbt (Reichardt, N. Rep. Ph. **22.** 680). Nach Carnelley (Soc. 1876. **2.** 1) ist die Wirkung von H_2O anf Cu an sich sehr unbedeutend, wächst mit der Zeit und der Grösse der ausgesetzten Metallfläche, vermindert sich mit der Gegenwart elektropositiver Substanzen, auch mit dem Steigen der T.; von den Salzen wirken vor allem die NH_4-Salze, von diesen NH_4Cl am stärksten ein; bei den nichtflüchtigen Salzen ist die darin enthaltene Säure von entscheidender Bedeutung; die geringste

Wirkung haben Nitrate, dann Sulfate, Karbonate und Chloride; ausser der Zeit und der Grösse der Oberfläche ist noch die Konzentration von Einfluss; die Wirkung gemischter Lsgn. folgt keinen bestimmten Regeln. Nach Muir (Ch. N. 33. 102, 125, 145) löst CO_2-haltiges H_2O eine bemerkenswerthe Menge Cu; dieselbe wächst mit der Länge der Einwirkung und dem Drucke, unter dem das H_2O mit CO_2 ges. ist; Chloride und Nitrate erhöhen, Karbonate vermindern die Löslichkeit; grosse Mengen von Karbonaten heben die lösende Wirkung der anderen Salze fast ganz auf. Nach Rocques (Mon. scient. [3] 10. 911) wirkt reines H_2O, auch Salzlsgn. nur langsam ein; die Gegenwart von NH_3, auch N-haltiger organischer Substanzen befördert sie; an der Berührungsstelle von Luft und H_2O ist sie am stärksten. Nach Wagner (D. 221. 259) geben Cu-Bleche an H_2O resp. verd. Salzlsgn. ab:

an H_2O dest. lufthaltig	Spuren
an H_2O dest. luft- und CO_2-haltig	nachweisbar
an KCl und NaCl 0,5 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an KCl und NaCl 0,5 auf 100 ccm H_2O luft- und CO_2-haltig	nachweisbar
an NH_4Cl 1,00 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	„
an NH_4Cl 1,00 auf 100 ccm H_2O luft- und CO_2-haltig	„
an $MgCl_2$ 0,83 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an $MgCl_2$ 0,83 auf 100 ccm H_2O luft- und CO_2-haltig	nachweisbar
an K_2SO_4 1,00 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an K_2SO_4 1,00 auf 100 ccm H_2O luft- und CO_2-haltig	nachweisbar
an KNO_3 1,00 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an KNO_3 1,00 auf 100 ccm H_2O luft- und CO_2-haltig	nachweisbar
an Na_2CO_3 1,00 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an NaOH 0,923 auf 100 ccm H_2O lufthaltig	0
an Kalkwasser lufthaltig	0

Wird Cu oberflächlich mit einer Schicht von CuS versehen, so wirkt selbst dest. H_2O nicht nur nicht schwächer, sondern bei Luftzutritt sogar energischer ein; Salzlsgn. wirken schwächer (Shaw und Carnelley, Soc. 1877. 1, 642). Von Meerwasser wird Cu ziemlich energisch angegriffen; nach Watson (Ch. N. 35. 192) enthält 1 Gallone = 70,000 grains Meerwasser nach 4 Tagen 0,28625, nach 7 Tagen 0,12250, nach 14 Tagen 0,10500, nach 32 Tagen 0,10500 grains Cu; im entstehenden Niederschlage sind beziehungsweise 7,00, 11,20, 12,60 und 12,95 grains Cu enthalten; das Maximum der Wirkung ist bald erreicht, da durch Bildung einer schwerlösl. grünen Verbindung dieselbe bald aufhört. Nach Tilden (Ch. Soc. Ind. 5. 84) ist die Korrosion von reinem Cu stärker als bei Messing; beim Kontakt mit anderen Metallen erfolgt Bildung von Grübchen; die Zerstörung ist am stärksten, wenn die Oberfläche des Metalls öfters mit Meerwasser befeuchtet, dann an der Luft getrocknet wird; möglichst blank gehaltenes Cu wird weniger korrodirt. H_2O_2 wird durch Cu in H_2O und O zerlegt ohne Bildung von CuO (Traube, B. 1885. 1877).

In Cl-Gas verbrennt Cu schon bei gewöhnlicher T. zu Cu_2Cl_2 und $CuCl_2$ (Davy). HCl-Gas gibt mit erh. Cu farbloses Cu_2Cl_2 (Wöhler, A. 105. 360); die Einwirkung beginnt nach Rybalkin (Ж. 21. [1] 155) bei 92 bis 100° und ist bei 196 Stunden Dauer bei 100° vollständig; bis 230° nimmt die Zersetzung zu, von 230 bis 440° dagegen ab, da bei dieser T. die Wirkung des H auf Cu_2Cl_2 die Umkehr der Reaktion veranlasst. Wässerige HCl löst beim Kochen unter Entwickelung von H unter Bildung von Cu_2Cl_2 (Odling, Soc. 9. 291); nach Vogel

(Schw. 32. 307) erfolgt keine Einwirkung; nach Löwe (Fr. 4. 361) wird kompaktes Cu von konz. HCl (SG. 1,12) in der Kälte nur spurenweise, in der Siedehitze erheblich, von verd. Säure auffallend schwächer angegriffen; vergl. Weltzien (A. 136. 109). Bei Zutritt der CO_2-haltigen Luft wirkt Brackwasser, d. i. NaCl-haltiges H_2O, nach folgenden Gleichungen ein: $4Cu + 4O = 4CuO$; $4CuO + 2NaCl + CO_2 + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O$ (Atakamit) $+ Na_2CO_3$; $3CuO.CuCl_2.4H_2O + 4Cu + 2NaCl = Cu_2Cl_2.2NaCl + 3Cu_2O + 4H_2O$; $3Cu_2Cl_2 + 3O + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O$ (Atakamit) $+ 2CuCl_2$; $CuCl_2 + 3Cu + 3O + 4H_2O = 3CuO.CuCl_2.4H_2O$ (Atakamit); das in der Erde begrabene Cu aus ältester Zeit wird in solcher Weise total zerstört, selbst die in den Museen aufbewahrten Kupferfunde unterliegen dieser Veränderung (Berthelot, C. r. 118. 764, 768). Br und J verhalten sich dem Cl ähnlich; siehe dort. Zu S hat Cu von allen Schwermetallen die grösste Verwandtschaft; dem Se gegenüber steht Ag jedoch voran (Orlowski, B. 1881. 2823). Aus FeS und Cu entsteht in einer CO_2-Atm. schon unter Rothglut Cu_2S, was möglicherweise auf eine Diffusion zurückzuführen ist (Colson, C. r. 93. 74). Aus in H_2O lösl. Sulfiden bildet fein vertheiltes Cu in Spahn- oder Pulverform rasch Cu_2S unter Entwickelung von H (Heumann, A. 173. 21; Priwoznik l. c. 110; hier auch Berichtigung früherer Versuche Priwoznik's, A. 164. 46). SO_2 wird von geschmolzenem Cu ebenso wie andere reduzirende Gase, CO und C_xH_y, absorbirt; beim Erstarren entweichen dieselben theilweise und veranlassen die Erscheinung des Spratzens, theilweise bleiben sie eingeschlossen und machen das Cu blasig (Lucas, A. ch. 12. 402; auch Dick, Phil. Mag. [4] 11. 409; Matthiessen und Russel l. c. 23. 81); das beim Spratzen wahrnehmbare zischende Geräusch rührt vom Entweichen der Gase her (Marx, Schw. 55. 108). Verd. H_2SO_4 ist auch bei Kochhitze ohne Wirkung (Vogel, Schw. 32. 301; auch Pickering, Soc. 33. 112). Durch konz. H_2SO_4 erfolgt nach Calvert und Johnson (Soc. [2] 4. 435) Einwirkung erst von 130° ab; Säure mit 1, resp. 2 Mol. H_2O wirkt viel schwächer, solche mit $3H_2O$ fast nicht ein. Nach Pickering (l. c.) beginnt die Reaktion schon bei 19° und nimmt bei steigender T. rasch an Energie zu, so dass bei 19° 0,0003%, bei 108° 0,104%, bei 150° 2,31% in 1 Min., bei 220° 70,57% in ½ Min., bei 270° 100% Cu in wenigen Sekunden gelöst werden; dabei gehen zwei Reaktionen neben einander vor sich: I. $Cu + 2H_2SO_4 = SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O$, die sich in a) $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2$ und b) $H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$ zerlegen lässt, und II. $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$, die lediglich durch die direkte Wirkung von Cu auf H_2SO_4, nicht durch die Wirkung des nascirenden H oder durch H_2S bedingt ist. Unreines Cu wird rascher von H_2SO_4 angegriffen als reines. Unter dem Einflusse des galvanischen Stromes wird Cu als +Elektrode rascher gelöst unter Bildung von mehr Cu_2S, als wenn es die —Elektrode bildet, wobei mehr $CuSO_4$ entsteht (Pickering l. c.). Nach Lunge (D. 261. 131) ist die Einwirkung von H_2SO_4 von 99,8% bei Luftabschluss sehr heftig. Beim Eintragen von Cu-Schwamm in rauchende $H_2S_2O_7$ tritt schwaches Aufbrausen, Schwarzfärbung des Cu durch Bildung von Cu_2S ein, und die weitere Einwirkung geht nur langsam vor sich; aus dem schwarzen Ueberzuge auf dem Metalle löst H_2O nur wenig $CuSO_4$; die Bildung

des Cu_2S kann ausgedrückt werden durch: $4Cu + SO_2 + 2SO_3 = Cu_2S + 2CuSO_4$ (Divers und Shimidzu, Soc. **47**. 636). NH_3 vermag Cu bei hinreichendem Luftzutritt zu Kupferoxydammoniak zu lösen (vergl. dieses); es kommt aber schon in der Kälte, rascher in der Wärme auch zur Oxydation des NH_3 und Bildung von HNO_2 und HNO_3 (Kappel, A. P. [3] 20. 567). Aus N_2O_4 entwickelt Cu-Schwamm viel NO; die tief dunkelgrüne Flüss. enthält kein Cu; das Cu färbt sich grau mit einem Stiche ins Bläuliche, wahrscheinlich von $Cu_2(NO_3)_2$ herrührend (Divers und Shimidzu, Soc. **47**. 630). HNO_3 löst Cu reichlich unter Bildung von NO und $Cu(NO_3)_2$; doch ist die Löslichkeit abhängig von der Anwesenheit von HNO_2. Wird HNO_3 frei von HNO_2 und SG. 1,1699 angewendet, so werden innerhalb 70 Min. nicht bestimmbare Spuren von Cu aufgenommen; wird die durch die erste Einwirkung gebildete HNO_2 durch Harnstoff oder Durchleiten von Luft unschädlich gemacht, so findet keine Lsg. statt (Veley, Ch. N. **59**. 303; vergl. auch Calvert und Johnson, Soc. [2] **4**. 435). H_3PO_4 löst fein vertheiltes Cu beim Schmelzen nur langsam und schwierig (Rose). PCl_5 wirkt nach: $2Cu + PCl_5 = Cu_2Cl_2 + PCl_3$, bei Ueberschuss von Cu nach: $9Cu + 2PCl_3 = 3Cu_2Cl_2 + Cu_3P_2$ (Goldschmidt, Ch. C. **1881**. 489). CH_4 wird beim Leiten über Cu, das nicht weit über S. erh. ist, gespalten, C wird abgeschieden, H wird absorbirt und entweicht beim Erstarren des Cu, wodurch dasselbe blasig wird; CH_4 wird wahrscheinlich nicht als solches absorbirt (Hampe, Ch. Z. **17**. 1692). CO_2 veranlasst bei Zutritt von H_2O und Luft schwarzgraue, dann blaugrüne Färbung des Cu, Kupferrost, auch Grünspan genannt (v. Bonsdorff, P. A. **42**. 337); bei langer Einwirkung bildet sich nach aussen zu basisches Karbonat, Aërugo nobilis, Patina, nach innen zu krystallin. Cu_2O (Nöggerath, Schw. **43**. 129; Becquerel, A. ch. **51**. 106). CO, auch ein aus Oxalsäure dargestelltes Gemenge von CO und CO_2 ist trocken ohne Wirkung auf schwammiges Cu (Bell, Ch. N. **23**. 258, 267). Ueber Absorption von CO vergl. oben bei SO_2. CS_2 und CO_2 zusammen geben in Glühhitze Cu_2S und reichlich CO; CS_2 und SO_2 noch unter Rothglut CO_2 und CO neben Cu_2S (Eilsart, Ch. N. **52**. 183). KOH und NaOH in Lsg. veranlassen Oxydation von Cu, besonders rasch durch gleichzeitige Berührung des Metalles mit Luft und Alkali (Payen, J. Ch. med. **9**. 205); Cu mit konz. Alkalilsgn. benetzt wird schon in einigen Stunden braunschwarz, mit verd. langsamer, mit Lsg. von 1 : 300 in einigen Tagen; unter verd. K_2CO_3 wird es wenig, unter Kalkwasser nicht verändert (Vogel, J. pr. **14**. 107); durch konz. Lsg. von NaOH erfolgt bei 15 bis 100° ziemlich energische Wirkung (Lunge, D. **261**. 131). Schmelzendes KOH bildet bei Luftabschluss Cu_2O, bei Luftzutritt CuO (Chodnew, J. pr. **28**. 217). Ueber Wirkung von Lsgn. von NaCl und NH_4Cl siehe oben bei H_2O; über die von konz. Lsgn. bei Lunge (l. c.). Zn, Cd, Pb, Fe, Co, Ni, auch Bi und Sn fällen aus Lsgn. das Metall; aus schwach alkalischer oder neutraler Lsg. nimmt blankes Zn unter Vermehrung seines Gewichtes und Bildung einer gelbgefärbten Legirung, Messing, Cu auf, weiterhin geht es jedoch in Lsg. (Destrem, C. r. **106**. 489). Durch Eintauchen einer Cu-Platte in HCl-Lsg. von Cu_2Cl_2 bildet sich keine lichtempfindliche Schicht (Carlemann, J. **1854**. 196), wohl aber durch Eintauchen in eine schwach verd. neutrale Lsg. von

$CuCl_2$; selbe ist wahrscheinlich Cu_2Cl_2. Ag-, Mn-, Zn-haltiges Cu wird viel weniger lichtempfindlich als reines (Priwoznik, D. 221. 38). Fette Oele, Paraffinöl, Kastoröl, wenn rein, lösen am wenigsten; Spermacetöl, Robbenthran nur wenig, Leinsamenöl, auch andere Pflanzenöle wirken sehr bedeutend ein (Watson, Ch. N. 36. 200); sie sind fast ohne jede Wirkung (Macadam, Ph. J. Trans. [3] 8. 463); Mineralöle sind ohne Wirkung, Olivenöl und Talgöl wirken stark, Rüböl und Robbenthran am stärksten (Redwood, Ch. Soc. Ind. 5. 362). Essigsäure, auch viele andere organische Säuren lösen Cu bei Luftzutritt.

Physiologische Wirkung der Cu-Verbindungen. Dieselbe ist vom Magen und Darm aus viel unbedeutender als bei intravenöser oder subkutaner Einverleibung; die einzelnen Verbindungen sind wesentlich verschieden in ihrer giftigen Wirkung; $CuSO_4$ wirkt weniger heftig als Acetat, ist aber nicht als ungefährlich anzusehen; erfolgt auf Darreichung von $CuSO_4$ nicht rasches und ausgiebiges Erbrechen, so erliegen die Versuchsthiere doch; bei nüchternen Thieren sind die Vergiftungserscheinungen viel intensiver und andauernder; bei subakuten Vergiftungen tritt wie bei As, Sb, P u. s. w. Icterus ein (Feltz und Ritter, C. r. 84. 400, 506). Nach Versuchen von Galippe (C. r. 84. 404, 718), der früher die Giftigkeit der Cu-Verbindungen überhaupt bestritt, rufen grosse Dosen ausser heftigem Erbrechen keine anderen Symptome hervor; Dosen, die kein Erbrechen veranlassen, können Thieren täglich verabreicht werden, ohne dass selbe Schmerzäusserungen oder irgend welche Leiden zeigen; auch Menschen können Cu-haltige Nahrungsmittel durch längere Zeit ohne auffallende Symptome geniessen. Dem entgegen wurden von Decaisne (C. r. 84. 786) auch vom Darm aus Vergiftungserscheinungen bei Menschen beobachtet. Unlösl. Kupferalbuminat kann ohne erhebliche Wirkung selbst in bedeutenden Mengen in den Magen gebracht werden; in überschüssigem Eiweiss gelöstes Albuminat ist jedoch von derselben heftigen Wirkung wie $(NH_3)_4CuSO_4$; eine Lsg. von $CuSO_4$ in syrupdickem Glycerin wirkt bedeutend giftiger als eine Lsg. in H_2O-haltigem Glycerin; 0,0015 Cu in der Form von gelöstem Kupferalbuminat pro 1 kg Thier in die Blutbahn gebracht, wirken tödtlich; in den Magen eingebrachtes Cu-Salz kann nur dann giftig wirken, wenn es zur Resorption gelangt; die Hauptausscheidungswege sind Darm, Leber und Nieren (Feltz und Ritter, C. r. 85. 87). Jahrelanger Genuss von Nahrungsmitteln und Wein mit geringen Mengen von Cu verursachte Sestini und seiner Familie keine nachtheiligen Wirkungen; für Wein von Bedeutung wegen Benutzung des $CuSO_4$ gegen Peronospora (Ann. di chim. e di farm. 7. 220). Nach Lehmann (VII. intern. Kongr. f. Hyg. und Demogr. London; Ch. Z. 6. 285) wird die Giftigkeit zumeist überschätzt und können bis 0,2 Cu auf einmal mit einem reichlichen Mahle aufgenommen werden, ohne dass es bemerkt wird; bei der Speisebereitung können nur grünspanhaltige Gefässe, nicht aber reine Cu-Gefässe akute Vergiftung hervorrufen; vermeintliche Cu-Vergiftungen sind oft auf Ptomaïne oder Toxalbumine zurückzuführen; chronische Cu-Vergiftungen existiren weder beim Menschen noch bei Thieren. In $NaHCO_3$ gelöstes 2%iges Kupferalbuminat erwies sich vom Digestionstrakt aus beinahe ungiftig, da es zum Theil erbrochen, zum Theil durch Glykose

im Magen neutralisirt, zum Theil in der Leber aufgespeichert wurde; dagegen sehr giftig durch Einbringen in den Kreislauf; die Wirkung der Cu-Verbindungen äussert sich in paralytischen Zuständen und veranlasst schliesslich durch Hemmung der Athmung den Tod (Roger, Rev. de Med. **1887**. 888; auch Cbl. f. klin. Med. **1888**. 276). Kühe, die täglich 8 g $CuSO_4$ erhielten, schieden nahezu alles Cu als CuS in den Exkrementen aus; Harn und Milch enthielten nur minimale, Blut etwas merklichere Mengen; eine Ablagerung von Cu findet in absteigender Menge in Leber, Pancreas, Nieren, Nerven und Muskeln statt (Mach, Biedermann's Cbl. **16**. 862; auch Ch. C. **1888**. 388). Für Mikroben sind 0,0620 $CuCl_2$ pro 1 l tödtlich (Richet, C. r. **97**. 1004); tödtet in 5%iger Lsg. Choleraspirillen in 1 Stunde, in 2,5%iger Lsg. nach 2 Stunden; $Cu(NO_3)_2$ wirkt fast wie $CuCl_2$, $CuSO_4$ wirkt am schwächsten; in der Wundbehandlung ist $CuCl_2$ den anderen Salzen bei Weitem vorzuziehen (Green, Z. f. Hyg. **13**. 494).

Nachweis des Cu siehe bei Cu_2O und CuO.

Anwendung. Als solches zu Blechen, Röhren und Drähten, in der Form einer grossen Zahl von Legirungen (vergl. diese); zur Darstellung der weitaus grössten Zahl von Cu-Präparaten.

Kupfer und Wasserstoff.

Kupferwasserstoff, Kupferhydrür Cu_2H_2 (?). Auf Zusatz von konz. Lsg. von $CuSO_4$ zu einer Lsg. von H_3PO_2 und Erwärmen bis höchstens 70° erfolgt Grünfärbung der Flüss. und Ausscheidung eines gelben, allmählich rothbraun werdenden Niederschlages (Wurtz, C. r. **18**. 102). Bildet sich auch durch Elektrolyse einer verd. angesäuerten Lsg. von $CuSO_4$ am —Pole (Poggendorff, P. A. **75**. 337); siehe dagegen die Resultate von Soret (C. r. **107**. 733; **108**. 1298) bei in Cu occludirtem H; ferner aus $CuSO_4$ und $NaHSO_2$ oder $ZnH_2(SO_2)_2$; mit Cu gemengt, wenn $CuSO_4$ im Ueberschuss (Schützenberger, C. r. **69**. 196). Aus mit verd. H_2SO_4 versetzter Lsg. von $CuSO_4$ durch Zn (Schoor, Arch. neerland. **12**. 96).

Eigenschaften. Rothbrauner Niederschlag, der bei 60° in seine Bestandtheile zerfällt; in Cl-Gas entzündlich; entwickelt mit HCl H neben Ausscheidung von Cu_2Cl_2 (Wurtz l. c.). Schwarzbraunes (Poggendorff l. c.), braunes Pulver, das mit reinem H_2O, energischer mit HCl-haltigem H_2O H entwickelt unter Abscheidung von Cu_2Cl_2 (Schoor l. c.). Der von Cu aufgenommene H wird im Vakuum, auch in Glühhitze nahezu vollständig zurückgehalten, doch ist die Menge des eingeschlossenen H unter verschiedenen Bedingungen verschieden gross; von H freies Cu wird nur durch Glühen im CO_2-Strome erhalten (Johnson, Ch. N. **37**. 271); vergl. oben bei Cu und H. Reduzirt $KClO_3$ zu KCl, KNO_3 zu KNO_2 und NH_3 (Gladstone und Tribe, Ch. N. **37**. 245). Die Bildungswärme variirt zwischen —7000, —9200 und —17400 cal.; die Substanz kann somit keine einheitliche sein, sie

enthält Konstitutionswasser, O und P in beträchtlicher Menge (Berthelot, C. r. 89. 1005). Die von Wurtz (l. c.) gegebene Formel Cu_2H_2 wird, obwohl etwas metallisches Cu und $Cu_3P_2O_8$ in dem Körper vorhanden sind und weniger H, als der Formel entspricht, entwickelt wird, nach neuen Analysen von van der Burg doch aufrecht erhalten (Wurtz, C. r. 89. 1006; 90. 22). Ueber einen sehr fragwürdigen Beweis für die Existenz des Cu_2H_2 vergl. auch Leduc (C. r. 113. 71).

Kupfer und Sauerstoff.

Es sind sechs Verbindungen zwischen den beiden Elementen bekannt: Cu_4O Suboxyd, Cu_2O Oxydul, Cu_5O_3 Oxyduloxyd, CuO Oxyd, Cu_2O_3, nur in Form einiger Salze bekannte Säure, und CuO_2 Superoxyd.

Kupfersuboxyd.

Kupferquadrantoxyd.

Cu_4O.

Von H. Rose (P. A. 120. 1) entdeckt.

Bildung. Bei der Einwirkung einer Lsg. von $SnCl_2$ in KOH auf feuchtes Cu_2Cl_2; nicht hinreichend verd. Lsg. oder verd. Lsg. im Ueberschuss veranlasst Bildung von Cu. Auf Zusatz einer Lsg. von $CuSO_4$ zu alkalischer Lsg. von $SnCl_2$ scheidet sich zuerst $Cu(OH)_2$, dann $Cu_2(OH)_2$, beim Schütteln Cu_4O, zuletzt Cu ab (Rose l. c.). Durch Einhängen einer durch einen Cu-Draht mit einer Cu-Platte verbundenen Ag-Platte in luft- oder O-haltige Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ erfolgt auf der Ag-Platte Abscheidung von Cu_4O; Bildung erfolgt nur in O enthaltender Lsg., in welche die Cu-Platte eintauchen muss, indess die Ag-Platte sich in durch ein Diaphragma getrennter O-freier Lsg. befinden kann; statt Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ kann $CuSO_4$, statt der Ag-Platte eine solche von Pt benutzt werden (Gladstone und Tribe, Ch. N. 25. 193).

Darstellung. Ist nach Rose (l. c.) von der Einhaltung der nachfolgenden Versuchsbedingungen abhängig, gelingt aber trotz aller Vorsicht nicht immer; ebenso ist völlige Befreiung von SnH_2O_3 sehr schwierig. Zu einer Lsg. von so viel $SnCl_2$ und 50 g KOH in 1 l H_2O, dass zur vollständigen Oxydation 30 g J erforderlich sind, wird eine Lsg. von 10 g Cu als $CuSO_4$ in 300 ccm zugesetzt, das Gemisch in einer damit fast ganz gefüllten Flasche alle 5 Min. gut durchgeschüttelt, sonst durch kaltes H_2O gekühlt; der nach mehreren Stunden olivengrün gewordene Niederschlag wird zuerst zur Entfernung von SnH_2O_3 mit KOH-haltigem, dann reinem, dann NH_3-haltigem, zuletzt wieder mit reinem H_2O gewaschen; durch das NH_3-haltige H_2O ballt sich der Niederschlag zusammen, verändert sich aber sonst nicht.

Eigenschaften. Olivengrünes, unter H_2O und bei völligem Luftabschluss beständiges Pulver, das allmählich dichter und weniger oxydabel wird. Gibt mit HCl im ersten Momente einen dunklen Körper, vielleicht ein Subchlorür, weiterhin Cu_2Cl_2. H_2S gibt einen anfangs schwarzen Körper, der bald unter Entwickelung von H sich in einen S-reicheren verwandelt. Zerfällt mit verd. H_2SO_4 in Cu und $CuSO_4$ (Rose; Gladstone und Tribe l. c.); das als Metall ausgeschiedene Cu verhält sich zu dem als $CuSO_4$ in Lsg. gehenden wie 1 : 3; daher die Formel Cu_4O (Rose). NH_3, auch ein Gemisch von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ lösen es nicht; bei Luftzutritt entsteht zuerst Cu_2O, weiterhin geht CuO in Lsg. Wässerige Lsg. von HCN gibt einen schwarzen, in verd. kalter HNO_3 unter Entwickelung rother Dämpfe und Geruch nach HCN lösl. Körper (Rose). Aus $AgNO_3$ wird Ag nicht in Kryst., wie durch Cu, sondern in dünnen, sich schnell bewegenden Fäden abgeschieden (Gladstone und Tribe l. c.).

Kupferoxydul.

Cu_2O; MG. 142,32; 100 Thle. enthalten 88,79 Cu, 11,21 O.

Geschichtliches. Obwohl Cu_2O, durch Calciniren von Cu bereitet, in mehr oder weniger reiner Form schon zur Zeit von Dioscorides und Plinius bekannt war, wurde erst durch Proust 1800 bestimmt die Existenz einer O-ärmeren Verbindung, als es CuO ist, nachgewiesen; die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Cu_2O ermittelte Chenevix 1802.

Vorkommen. Natürlich als Rothkupfererz oder Cuprit. Als auffallende Bildung wurde es in einer Cu-Schlacke von rother Farbe in Form mikroskopischer Octaëder beobachtet (Jarman und Caleb, Am. **11**. 30).

Bildung und Darstellung. Durch Oxydation von sehr starkem Cu-Draht in der Muffel bei Weissglut, dann längere Zeit bei Rothglut; am Metallkern findet sich kryst. schwarzes Cu_2O, das zu rothem Pulver zerreiblich ist (Marchand, J. pr. **20**. 505). Durch schwaches Glühen von 1 Thl. gefälltem Cu mit 1,25 Thln. CuO im geschlossenen Tiegel (Chenevix); durch Glühen von Cu-Blech mit wenig CuO und mechanische Trennung des unoxydirt gebliebenen Metalles (Berzelius). Durch Erhitzen eines Gemenges von 24 Thln. entwässertem $CuSO_4$ und 29 Thln. Kupferfeile in einer Porzellanretorte oder im gut geschlossenen Tiegel, der erst nach Entwickelung des SO_2 und völligem Erkalten geöffnet werden darf; das rothbraune Cu_2O ist frei von Cu und S (Ullgren, P. A. **55**. 527). Durch Erhitzen eines Gemenges von 100 Thln. $CuSO_4 + 5H_2O$ und 57 Thln. kryst. Na_2CO_3 bis zur Entfernung des H_2O, Zusatz von 25 Thln. Kupferfeile, Erhitzen der in einen Tiegel fest eingestampften Masse durch 20 Min. auf Weissglut und Auswaschen derselben mit H_2O nach dem Erkalten; Ausbeute ca. 50% Cu_2O; bei Zusatz von mehr Na_2CO_3 ist dasselbe CuO-haltig (Malaguti, A. ch. **54**. 216). Durch Reduktion von auf CuO gegossener Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ mit

Cu-Blech in luftdicht verschlossenen Gefässen während mehrerer Monate in der Form von Octaëdern (Becquerel, C. r. **41.** 223; **44.** 938). **Durch** Reduktion von $Cu(OH)_2$ mit As_4O_6 bei Zersetzung des Schweinfurtergrüns mit kochendem Alkali (Liebig). Durch Reduktion von $Cu(OH)_2$ mit $Fe(OH)_2$, die zugleich aus einer Lsg. der Sulfate mit Na_2CO_3 (Knop, J. **1861.** 974, 980) oder mit NH_3 (Wibel, Reduktion von CuO-Salzen; Hamburg **1864.** 3) gefällt werden und sich zu kryst. Cu_2O und $Fe_2(OH)_6$ umsetzen. Durch Reduktion von $Cu(OH)_2$ mit Zucker in alkalischer Lsg. (Hunton, Phil. Mag. **11.** 154; Böttger, A. **39.** 176). Nach Mitscherlich (J. pr. **19.** 450) wird die wässerige Lsg. von 1 Thl. $CuSO_4$ und 1 Thl. Zucker mit NaOH bis zur Bildung einer klaren blauen Flüss. versetzt, dieselbe gelinde erw., worauf Abscheidung von H_2O-freiem, luftbeständigem, krystallin. Cu_2O erfolgt. Nach Böttger (J. pr. **90.** 163) wird ein Gemenge von 1 Thl. $CuSO_4$, 1,5 $C_4H_4KNaO_6$, 2 Thln. Rohrzucker und 12 Thln. H_2O nach Zusatz von 1,5 Thln. NaOH eine Stunde zum Sieden erh. Beim langen Stehen wirkt auch Glycerin auf CuO-Salzlsgn. reduzirend (Endemann, Ch. C. **1884.** 454). Durch Zersetzen von 5 Thln. Cu_2Cl_2 mit 3 Thln. Na_2CO_3 in gelinder Glühhitze im bedeckten Tiegel und Auswaschen der Masse (Wöhler und Liebig, P. A. **21.** 581); durch Zersetzen von Cu_2Cl_2 mit Lsg. von K_2CO_3, Auswaschen des gebildeten $Cu_2(OH)_2$ mit ausgekochtem H_2O bei Luftabschluss und nachheriges Erhitzen (Proust).

Eigenschaften. Kryst. regulär (Rose, Krystallographisch-chem. Kryst.-System. **1852.** 62; Knop, J. Min. **1861.** 521); nicht hexagonal, wie Suckow (P. A. **34.** 528), nicht rhombisch, wie Kenngott (A. W. **11.** 2. Abth. 757) annahmen. SG. des natürlichen 5,85 bis 6,15, sehr reiner Kryst. 5,749 bei 4° im Vakuum (Royer und Dumas); 5,751 (Karsten); 5,992 (Haidinger); 6,093 (Herapath); des künstlichen 5,375 bis 5,34 (Persoz); des elektrolytisch abgeschiedenen 5,975 (Wernicke, P. A. **139.** 132). Farbe des natürlichen bräunlich bis cochenilleroth; in Pulverform zeigt natürliches und künstliches um so lebhafter karminrothe Farbe, je reiner und feiner es ist. Schmilzt bei Rothglut; unlösl. in H_2O, lösl. in NH_3 ohne Farbe, in siedender KOH-Lsg. nur wlösl. (Chodnew, J. pr. **28.** 217). Auf einer Cu-Platte elektrolytisch abgeschiedenes Cu_2O zeigt die Interferenzfarben dünner Blättchen; Brechung für die Fraunhofer'schen Linien B 2,534, C 2,558, D 2,705, E 2,816, F 2,963 (Wernicke l. c.). Die Bildungswärme für $Cu_2 + O$ (Aeq.) $= 21000$ cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667); für $(Cu^2,O) = 40810$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Neutralisationswärme für $(Cu^2O,2HCl)$ ist 49300 cal., für $(Cu^2O,2HBr)$ 60640 cal., für $(Cu^2O,2HJ)$ 72150 cal., für $(Cu^2O,2HCl\,Aq)$ 14660 cal., für $(Cu^2O,2HBr\,Aq)$ 20760 cal., für $(Cu^2O,2HJ\,Aq)$ 33730 cal. (Thomsen l. c.).

H reduzirt CuO_2 bei 155° zu Metall (Wright und Luff, Soc. **33.** 1). O oxydirt es in Schmelz-T. zu CuO. HCl verwandelt es sofort in Cu_2Cl_2. Chloride zersetzen es ebenfalls; konz. Lsg. von $MgCl_2$ selbst in der Kälte, leichter in der Siedehitze unter Bildung von Cu_2Cl_2 und $Mg(OH)_2$; $FeCl_2$ wirkt nach: $Cu_2O + FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + FeO$ und $Cu_2Cl_2 + 3FeO = Cu_2 + FeCl_2 + Fe_2O_3$ oder $3Cu_2O + 2FeCl_2 = 2Cu_2Cl_2 + Cu_2 + Fe_2O_3$ (Sterry Hunt, C. r. **69.** 1357). Wässeriges Br gibt

sofort $CuBr_2$ und CuO (Balard). Mit S gemengt geht es im H-Strome geglüht vollständig in Cu_2S über (Rose, P. A. **110**. 120). K_2S_5 liefert, wie mit CuO, $Cu_2K_2S_7$; das analoge Na-Salz entsteht nicht (Priwoznik, B. **1873**. 1291). Verd. H_2SO_4 zersetzt in als rothes Pulver sich ausscheidendes Metall und sich lösendes CuO (Proust). Kalte, sehr verd. HNO_3 wirkt ebenso (Proust). Mit KNO_3 bei Gegenwart von Karbonat entwickelt es 97%, bei Abwesenheit von Karbonat nur 92% der theoretischen Menge von NO (Wagner, Fr. **1879**. 552). Wässerige H_3PO_4 wirkt wie die anderen Säuren (Proust). Kohle reduzirt es in gelinder Glühhitze, Kohle aus CO bei 345°, Kohle aus Zucker bei 380°; CO schon bei 110° (Wright und Luff l. c.). K reduzirt es bei etwas mehr als dem S. unter Feuererscheinung.

Salze des Cu_2O (Cuprosalze). Durch die Mehrzahl der Säuren, selbst organische, wird Cu_2O in Metall und in Lsg. gehendes CuO-Salz gespalten; oxydirend wirkende Säuren bilden direkt CuO-Salze; die Zahl der Cu_2O-Salze mit O-haltigen Säuren ist deshalb klein. Nach Frémy (A. ch. [3] **23**. 391) dargestelltes Kupferoxydulhydrat löst sich in allen, auch den schwächsten Säuren zu Salzen, Cu_2O dagegen nicht, sondern zerfällt. Die Salze sind farblos oder roth, gehen durch Oxydation, schon durch den O der Luft in CuO-Salze über. Aus ihren Lsgn. fällt KJ weisses Cu_2J_2; KCN weisses $Cu_2(CN)_2$, im Ueberschuss lösl., aus der Lsg. weder durch Alkali, noch $(NH_4)_2S$ fällbar; $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen rosafarbenen, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ einen rothbraunen Niederschlag. H_2S, ebenso NH_4SH fällen schwarzes Cu_2S, unlösl. in überschüssigem NH_4SH. NH_3, auch $(NH_4)_2CO_3$ geben farblose, durch Luftzutritt blau werdende Lsgn., aus denen KOH Kupferoxydulhydrat fällt. KOH und NaOH fällen gelbes oder bräunliches Kupferoxydulhydrat, unlösl. im Ueberschuss der Fällungsmittel, auch in neutralen und sauren Karbonaten. Kalium- und Natriumkarbonat erzeugen einen gelben Niederschlag. Na_2HPO_4 gibt einen gelben Niederschlag, $BaCO_3$ fällt Cu_2O-Salze nicht (Rose, A. B. **1851**. 104). Die Lsgn. von Cu_2O absorbiren, ob sauer oder NH_3-haltig, mit Leichtigkeit CO, das durch Erhitzen wieder austreibbar ist (Leblanc, C. r. **30**. 483).

Anwendung. Zur Herstellung rother Gläser; in KCN gelöst zur galvanischen Verkupferung.

Kupferhydroxydul.

Kupferoxydulhydrat.

$4Cu_2O.H_2O$ (?).

Bildet sich durch Zersetzung von Cu_2Cl_2 als solchem oder in HCl-Lsg. mit überschüssigem KOH oder NaOH (Proust); mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 (Frémy, A. ch. [3] **23**. 391). Durch Reduktion von frischgefälltem $Cu(OH)_2$ mit wässeriger, etwas Na_2CO_3 enthaltender Lsg. von Milchzucker in Siedehitze, bis nach einigen Minuten die Farbe des Niederschlages pomeranzengelb ist, und Auswaschen mit H_2O (Böttger l. c.).

Eigenschaften. Pomeranzengelbes Pulver. Das aus Cu_2Cl_2 erhaltene behält, längere Zeit auf 100° erh., seine Farbe und den H_2O-Gehalt; bei 360° verliert es ohne Farbenänderung den H_2O-Gehalt von nur 3%; bei beginnender Weissglut färbt es sich roth (Mitscherlich, J. pr. **19.** 450). Enthält stets CuO. nie unter 4% (Millon und Commaille, C. r. **57.** 145). Oxydirt sich an der Luft zu $Cu(OH)_2$, löst sich in $Na_2S_2O_3$ allmählich zur farblosen Flüss., welche beim Erhitzen orangerothes Cu_2O, weiterhin Cu_2S ausscheidet (Field, Soc. [2] **1.** 28); SO_2 reduzirt es zu Metall (Vogel), zu einem Gemenge von Cu und Cu_2O-CuO-Sulfit (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] **42.** 36).

Kupferoxyduloxyde. $Cu_5O_3 = 2Cu_2O.CuO$ bildet sich beim Erhitzen von CuO auf Cu-Schmelz-T., wobei es im Mittel 8,1% verliert. Das so erhaltene schwarze, geschmolzene Cu_5O_3 gibt mit Säuren ein Gemenge von Cu_2O- und CuO-Salz (Favre und Maumené, Inst. **1844.** 123); absorbirt bei Kirschrothglut O (Gaudin; Wurtz, Dict. **1.** 1014). Nach Vogel und Reischauer (N. J. Ph. **11.** 328) entsteht bei starkem Glühen von CuO nur Cu_2O. Die Existenz von Cu_5O_3, auch $Cu_5O_4 = Cu_2O.3CuO$ ist den Dissociationsspannungen zufolge nicht wahrscheinlich (Debray und Joannis, C. r. **99.** 583; l. c. **100.** 999). Nach Bailey und Hopkins (Ch. N. **61.** 116) entsteht aus CuO in Rothglut Cu_2O, in höherer T. Cu_3O, das in Mineralsäuren, auch Königswasser selbst beim Kochen unlösl., durch schmelzendes KOH in lösl. Form übergeführt wird.

$Cu_2O.CuO.H_2O$ (?) entsteht durch Erwärmen von feingeriebenem $4NH_3.Na_4(Cu_2)Cu(S_2O_3)_4$ mit verd. Lsg. von KOH bis zur völligen Zersetzung und Auswaschen des Niederschlages mit kaltem H_2O, dann Alk. und Ae. Frisch gefällt und zwischen Papier abgepresst in kalter HCl llösl., daraus durch KOH wieder fällbar; im Vakuum getrocknet in kalter HCl unlösl., wird beim Kochen damit zersetzt (Siewert, Z. ges. Naturw. **26.** 483). Formel bedarf noch der Bestätigung.

$Cu_2O.2CuO.5H_2O$ fällt auf Zusatz von NH_3 zu einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in konz. Lsg. von NaCl als hellblauer Niederschlag, der ausgewaschen im Vakuum zu trocknen ist (Siewert l. c.).

Kupferoxyd.

CuO; MG. 79,14; 100 Thle. enthalten 79,83 Cu, 20,17 O.

Geschichtliches vergl. bei Cu_2O.

Vorkommen. Natürlich als Tenorit und Melakonit.

Bildung. Durch anhaltendes Glühen des Cu an der Luft; nach zwölfstündigem Erhitzen in der Muffel wurden noch 40% Cu gefunden (Stanford, Ch. N. **7.** 81). Dabei entsteht direkt CuO, ohne dass intermediär Cu_2O sich bildet; die Oxydation erfolgt für Cu-Spähne bei allen Tn. zwischen weniger als 360°, bei welcher die Dissociation beginnt, und derjenigen, bei welcher die Dissociationsspannung 0,2 Atm., gleich der des O in der Luft, beträgt; bei der Schmelz-T. des Au erfolgt

Schmelzung eines Cu_2O-haltigen CuO; aus diesem Gemenge erfolgt bei Abkühlung unter die Zerfalls-T. Rückbildung von CuO, und zwar ist diese vollständig, wenn das Gemenge porös war, dagegen nur ganz oberflächlich, wenn es geschmolzen war (Debray und Joannis, C. r. **99**. 688). CuO entsteht auch durch heftiges Glühen von $CuSO_4$, durch mässiges von $Cu(OH)_2$, $Cu(NO_3)_2$ oder $CuCO_3$.

Zur Darstellung von ganz reinem CuO wird galvanisch gefälltes Cu (Reischauer, Ph. Vjschr. **11**. 38) in HNO_3 gelöst, die eine Hälfte der Lsg. mit NH_3 bis zur Lsg. des erst entstehenden Niederschlages versetzt, die andere Hälfte zugefügt und anhaltend gekocht, wodurch fast alles Cu als $3CuO,H_2O$ gefällt wird; durch Glühen desselben entsteht CuO (Vogel und Reischauer, D. **153**. 197). Kupferhammerschlag liefert, weil zumeist CaO-haltig, kein reines CuO (Reischauer l. c.). Cl-haltiges CuO kann durch Glühen in feuchter Luft von Cl befreit werden (Erlenmeyer, Z. **1863**. 157). Durch Erhitzen gleicher Mol. $CuSO_4 + 5H_2O$ und Na_2CO_3 bis zur Entfernung des H_2O, Glühen des Gemenges im Tiegel und Auswaschen des geglühten Produktes (Stanford l. c.). Durch Mischen von 1 Thl. Kupferfeile und 2 Thln. zerflossenem $Cu(NO_3)_2$, Stehenlassen an der Luft bis zur Bildung von festem basischem Salz und Glühen desselben (Ficinus). Krystallinisches CuO wird erhalten durch schwaches Glühen von 1 Thl. amorphem CuO mit der vier- und sechsfachen Menge CaO-freiem KOH, Waschen mit H_2O und Abschlämmen des flockigen CuO (Becquerel, A. ch. **51**. 122). Bildet sich mitunter in den Kupferröstöfen (Jenzsch, P. A. **107**. 647).

Eigenschaften. Natürlich vorkommendes CuO, Tenorit, kryst. hexagonal (Semmola, Opere minori, Napoli **1841**. 45); Melakonit, der optisch zweiaxig ist, rhombisch (Maskelyne, Rep. brit. Assoc. **1865**. 33); auch monoklin (Vorkommen von Cornwall, Maskelyne). Die von Whitney (Rep. L. Sup. **2**. 99) beobachteten regulären Kryst. von Melakonit sind wahrscheinlich Pseudomorphosen nach Cuprit; ebenso auch derartige Kryst. vom Lake Superior (Kenngott, Min. Forsch. **1859**. 97). Die künstlichen Kryst. aus einem Freiberger Röstofen sind rhombisch (Jenzsch l. c.). Das mit KOH dargestellte kryst. CuO bildet lebhaft glänzende, reguläre Tetraëder (Becquerel l. c.). Amorphes CuO bildet braunschwarze Körner, auch gesinterte Massen; in feiner Vertheilung ein braunschwarzes, bei stärkerem Erhitzen vorübergehend schwarz werdendes Pulver. SG. des natürlichen 5,95 bis 6,25; 6,451 (Jenzsch); des künstlichen 6,225 (Persoz); 6,322 (Filhol); 6,401 (Herapath); 6,4304 (Karsten). Schmilzt in sehr hoher T.; nach älteren Angaben ohne Veränderung, nach neueren unter Bildung von Oxyduloxyden (vergl. diese; auch Debray und Joannis l. c.), auch nur von Cu_2O (Vogel und Reischauer l. c.). Im Porzellanfeuer etwas flüchtig (Elsner, Chem.-techn. Mitth. **1857/58**. 36). Hygroskopisch; nach starkem Glühen weniger als $PbCuO_4$ (Rentzsch, J. pr. **81**. 180).

Bildungswärme für $(Cu,O) = 37160$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 320).

Die Neutralisationswärmen betragen für 1 Aeq. CuO und 1 Aeq. HCl 7500 cal., HNO_3 7500 cal., H_2SO_4 9200 cal. (Berthelot, C. r. **78**. 1177); für (CuO,2HCl Aq) 15270 cal.; $(CuO,2HClO_3\,Aq)$

15910 cal.; ($CuO,2HBrAq$) 15270 cal.; ($CuO,2HNO^3Aq$) 15250 cal.; (CuO,H^2SO^4Aq) 18800 cal.; ($CuO,2C^2H^5.SO^4HAq$) 15200 cal.; ($CuO,2C^2H^4O^2Aq$) 13180 cal. (Thomsen l. c.). Nach Joannis (C. r. **102.** 1161) soll die Darstellungsweise von Einfluss auf das thermochemische Verhalten sein und beim Ueberführen in Cu_2J_2 mit NH_4J und HCl durch Fällung dargestelltes 18220 cal., durch Glühen aus $Cu(NO_3)_2$ erhaltenes 16180 cal., durch Glühen von $CuSO_4$ erhaltenes 16060 cal. entwickeln. Ueber die elektromotorische Kraft der Kette mit CuO vergl. van der Veu (P. A. [2] Beibl. **10.** 116). Ueber Wirkung von CuO auf die Phosphorescenz von Erdalkalisulfiden vergl. Klatt und Lenard (l. c. [2] **38.** 90). Ueber Wärmestrahlung vergl. Stefan (A. W. **79.** 2. Abth. 391) und Schleiermacher (P. A. [2] **26.** 287).

H reduzirt CuO weit unter Glühhitze zu Cu; gepulvertes CuO bis unter Glüh-T. erh. erglüht beim Einbringen in H unter Bildung von H_2O und Cu (Berzelius); die niedrigste T., bei der Reduktion eintritt, ist beim Sied. des Leinöls (Schrötter); aus $CuSO_4$ mit NaOH gefälltes und bei 300° getrocknetes CuO wird bei 135 bis 136°, wenn vorher stark geglüht, bei 135 bis 140° reduzirt; Anwesenheit von N wirkt dabei nicht nachtheilig; durch Glühen von Cu an der Luft dargestelltes CuO wird bei Gegenwart von N erst bei 193°, aus $Cu(NO_3)_2$ bereitetes durch ein Gemenge gleicher Vol. H und N erst bei 205° reduzirt (Müller, P. A. **136.** 51); nach Wright und Luff (Soc. **33.** 1) erfolgt Reduktion durch H von gefälltem CuO bei 85°, von durch Rösten von Cu dargestelltem bei 172°, von aus $Cu(NO_3)_2$ bereitetem bei 175°; die Reduktion ist abhängig von Zeitdauer und T. (Wright und Luff, Soc. **35.** 475). O wird beim Glühen occludirt, ohne Bildung eines höheren Oxydes, da beim Lösen in HCl keine Cl-Entwickelung nachweisbar ist (Schützenberger, C. r. **98.** 1520). Wasserdampf wird in beträchtlicher Menge absorbirt, wahrscheinlich in Folge chemischer Bindung (Müller-Erzbach, P. A. [2] **25.** 357). Chloride werden zersetzt; mit NH_4Cl geglühtes CuO gibt durch etwas $CuCl_2$ braun gefärbtes Cu_2Cl_2; mit PCl_3 befeuchtet reagirt es bei 160° nach: $17CuO + 5PCl_3 = 2Cu_3P_2O_8 + 5Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + POCl_3$ (Michaelis, J. pr. [2] **4.** 449); beim Kochen mit wässeriger Lsg. von $SnCl_2$ bilden sich Cu_2Cl_2 und SnH_2O_3 (Proust, Vogel, Kastn. **23.** 85); beim Erwärmen mit $FeCl_2$ erfolgt rasch und vollständig Umsetzung nach: $3CuO + 2FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3$ (Sterry Hunt, C. r. **69.** 1357). $KClO_3$ wird durch CuO wie durch andere Metalloxyde in höherer T. leicht zum Zerfallen gebracht; die Wirkung ist einfach die einer sogen. Kontaktsubstanz; das dabei eintretende Erglühen rührt von der plötzlich freiwerdenden Bildungswärme her; durch CuO wird auch der S. des $KClO_3$ herabgedrückt (Baudrimont, C. r. **73.** 254). S reagirt beim Glühen mit CuO entweder nach: $2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2$, neben einer Spur $CuSO_4$, oder bei Ueberschuss von CuO nach: $7CuO + S = 3Cu_2O + CuSO_4$; bei stärkerem Erhitzen zerfällt auch letzteres (Jordan, J. pr. **28.** 222); durch Glühen von CuO und S im H-Strome wird quantitativ Cu_2S gebildet (Rose, P. A. **110.** 120); bei der Einwirkung von S und H_2O verläuft die Reaktion nach: $4CuO + 4S + Aq = 3CuS + CuSO_4 + Aq$ (Senderens, C. r. **104.** 58). $(NH_4)_2S_x$ liefert rothes $Cu_2(NH_4)_2S_7$ (Heumann, B. **1873.** 748); dabei ist es gleichgültig, ob feinvertheiltes oder

gekörntes CuO verwendet wird; die Heftigkeit der Reaktion muss durch Zusatz von etwas H_2O gemässigt werden (Priwoznik, B. **1873**. 1291). K_2S_5 wirkt analog; ein Na-Salz entsteht nicht (Priwoznik l. c.). FeS gibt beim Zusammenschmelzen Cu_2S (Karsten, Schw. **66**. 401). N bleibt in aus $Cu(NO_3)_2$ dargestelltem CuO neben CO_2 absorbirt; entweicht erst beim Glühen im Vakuum (Thudichum und Kingzett, Soc. 1876. **2**. 363). P gibt beim Glühen mit CuO Kupferphosphid neben $Cu_3P_2O_8$. PCl_3 reagirt im geschlossenen Rohre bei 160° nach: $17CuO + 5PCl_3 = 2Cu_3(PO_4)_2 + 5Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + POCl_3$; mit PCl_3 durchfeuchtetes CuO zeigt bei starkem Erhitzen Erglühen und Flamme (Michaelis, J. pr. [2] **4**. 456).

Kohle, aus CO dargestellt, reduzirt gefälltes CuO bei 350°, aus $Cu(NO_3)_2$ bereitetes bei 390°, aus Cu durch Rösten erhaltenes bei 430° (Wright und Luff, Soc. **33**. 1), Kohle aus Zucker wirkt resp. bei 390°, 430°, 440° (Wright und Luff l. c.), gewöhnliche Kohle in gelinder Glühhitze. Leuchtgas reduzirt CuO, wie H, weit unter Glühhitze. CO reduzirt gefälltes CuO bei 60°, aus $Cu(NO_3)_2$ bereitetes bei 125°, aus Cu durch Rösten dargestelltes bei 146° (Wright und Luff l. c.); das durch CO reduzirte Cu ist fast völlig frei von CuO und pyrophorisch (Wright und Luff l. c.); die Reduktion erfolgt bei der T. des schmelzenden Zn nicht vollständig, nach siebenstündigem Erhitzen wurden noch 1,9% O gefunden; durch das bei der Zerlegung von Oxalsäure entstehende Gemenge von CO und CO_2 erfolgt vollständige Reduktion bei Rothglut (Bell, Ch. N. **23**. 258, 267). CO_2 wird auch bei Glühhitze absorbirt; entweicht erst bei Schmelz-T. (Johnson, Ch. N. **37**. 271). KCN gibt in Schmelz-T. Cu und KCNO (Liebig). Organische Substanzen, wie Terpentinöl u. a., reduziren CuO beim Kochen zu Cu_2O. Wasserfreier Ae., reduzirt durch Fällung erhaltenes CuO im geschlossenen Rohre bei 280° zu einem Gemenge von sehr viel Cu und wenig Cu_2O; wasserhaltiger Ae. liefert rothes Cu_2O; auf trockenem Wege bereitetes CuO wird unter gleichen Umständen nicht reduzirt; der Ae. selbst wird zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt (Guerout, C. r. **79**. 221). K und Na reduziren CuO bei T. etwas über ihrem S. unter Feuererscheinung (Liebig); KOH und NaOH lösen nicht nur $Cu(OH)_2$ (Frémy, Berz. J. **24**. 141. **25**. 185), sondern, wenn konz., auch schwarzes CuO; 70%ige Lsg. von NaOH löst auf 30 At. NaOH 1 At. Cu; die dickflüss., blaue Lsg. kann mit dem drei- bis vierfachen Vol. H_2O verd., auch anhaltend gekocht werden, ohne dass eine Spur CuO fällt; beim Verdünnen mit dem zehnfachen Vol. H_2O und Kochen tritt Zersetzung ein; ebenso durch Schütteln mit CuO; beim Entziehen von NaOH durch Alk., auch beim Neutralisiren der Lsg. mit Essigsäure fällt schwarzes CuO; nach mehrtägigem Stehen scheidet die Lsg. ein hellblaues, 1CuO auf $1Na_2O$ enthaltendes und durch H_2O unter Bildung von CuO zersetzliches Pulver ab (Löw, Fr. **9**. 463). Cu bildet beim gelinden Glühen Cu_2O. Mn_2O_3 bildet mit 3CuO einen tiefschwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von $MnCl_2$ und KOH aus blauer NH_3-haltiger Lsg. von Cu unter vollständiger Entfärbung der Flüss. fällt, wenn auf 2 At. Mn nicht mehr als 3 At. Cu in Reaktion treten; bei mehr Cu bleibt die Flüss. blau (Schneider, Am. **9**. 269).

Salze des CuO (Cuprisalze). CuO, auch geglühtes, ist llösl. in Säuren. Die wasserfreien Salze sind zumeist weiss, $CuCl_2$ braun;

die wasserhaltigen blau oder grün, ebenso deren Lsgn. Durch Mischen mit Lsgn. von Fe-, Ni-, Co-Salzen entstehen undurchsichtige Flüss., die in dickeren Schichten gar kein Licht durchlassen, in dünneren je einen Absorptionsstreifen in Gelb und Indigo geben; das Verhältniss der Metalle muss 1 Cu auf 2,85 Fe und 3,33 Co, oder 1,54 Cu auf 2,27 Ni und 3,33 Co sein (Bailey, Soc. 39. 362). Viele CuO-Salze sind in H_2O lösl., röthen Lackmus, haben einen unangenehmen metallischen Geschmack. Durch Glühen geben alle Salze die Säure, sofern sie flüchtig ist, ab; die Zerlegung von $CuSO_4$ erfolgt erst in sehr hoher T.

H_2S und lösl. Sulfide fällen aus neutralen und sauren Lsgn. der Cuprisalze schwarzes CuS, so gut wie unlösl. in $(NH_4)_2S$ (Rose); aus sehr verd. Cu-Lsgn. ist die Fällung braun; die wasserhaltigen Sulfide von Mn, Ni, Co verdrängen Cu aus seinen Lsgn. unter Bildung von CuS (Anthon). $Na_2S_2O_3$ fällt beim Kochen CuS, nebenher entsteht H_2SO_4 (Rose, P. A. 33. 241). SO_2 reduzirt verd. Lsgn. bis zu Metall; vergl. bei krystallin. Cu. NH_3, ebenso $(NH_4)_2CO_3$ fällen meist wenig grünlich gefärbte, basische Salze, lösl. im Ueberschuss mit indigblauer Farbe; selbst in Folge von Verdünnung farblose Cu-Lsgn. zeigen diese höchst empfindliche Reaktion. P reduzirt Cuprisalze zu Metall, vergl. dort; PH_3 fällt langsam schwarzes Cu_3P_2; H_3PO_3 reduzirt beim Kochen nicht, Phosphite wenig nach: $CuSO_4 + 3H_3PO_3 + 3H_2O = Cu + 3H_3PO_4 + H_2SO_4 + 2H_2$ (Rammelsberg, A. B. 1872. 572); Na_2HPO_4 fällt blaugrünes $Cu_3P_2O_8$. $NaPO_3$ gibt eine heiss grüne, kalt blaue Oxydations-, braunrothe Reduktionsperle, As_4O_6 reduzirt bei Ueberschuss von KOH oder NaOH in Kochhitze zu Cu_2O, daneben entsteht K_2HAsO_4. Bi scheidet metallisches Cu ab. Kohle reduzirt mit Na_2CO_3 gemengte CuO-Salze in Glühhitze zu Metall. Neutrale Karbonate der Alkalien fällen blaue, basische Salze, die beim Waschen mit kaltem H_2O dicht und grün, beim Kochen unter theilweiser Abgabe von CO_2 schwarz werden; $BaCO_3$ verhält sich ebenso; saure Karbonate fällen basische Salze, im Ueberschuss mit bläulicher Farbe lösl. KCN fällt braungelbes $Cu(CN)_2$, das allmählich unter Entwickelung von $(CN)_2$ in zeisiggrünes Cyanürcyanid übergeht, beim Erhitzen gelb, dann weiss wird, in überschüssigem KCN als $Cu_2(CN)_2, 2KCN$ lösl.; daraus durch $(NH_4)_2S$ nicht fällbar; die NH_3-haltigen, blauen CuO-Lsgn. werden durch KCN entfärbt. $K_4Fe(CN)_6$ fällt aus konz. Lsgn. dunkelbraunrothes $Cu_2Fe(CN)_6$, durch NH_3 zersetzlich, aber nicht darin lösl.; in sehr verd. Lsgn. entsteht röthliche Färbung; sehr empfindliche Reaktion. $K_6Fe_2(CN)_{12}$ fällt gelbgrünes $Cu_3Fe_2(CN)_{12}$. Sn scheidet metallisches Cu ab, $SnCl_2$ in alkalischer Lsg. gibt Cu_4O, weiterhin Cu, in neutraler Lsg. Cu_2Cl_2. KOH und NaOH fällen in der Kälte blaues $Cu(OH)_2$, das durch Kochen in schwarzes $3CuO, H_2O$ übergeht. KJ fällt aus Lsgn. weisses Cu_2J_2, lösl. im Ueberschuss von KJ; die Flüss. färbt sich braun durch freiwerdendes J. Zn, Cd, Pb fällen metallisches Cu; $Na_2B_4O_7$ verhält sich in Schmelz-T. wie $NaPO_3$. Fe, Ni, Co fällen metallisches Cu, $Fe(OH)_2$ entweder metallisches Cu (vergl. dort) oder reduzirt zu Cu_2O, das bei Ueberschuss von NH_3 in Lsg. geht. K_2CrO_4 fällt rothbraunes $3CuO, CrO_3 + 2H_2O$, Oxalsäure bläulichgrünes C_2CuO_4, Rohrzucker beim Kochen metallisches Cu, Traubenzucker erst nach längerem Kochen Cu, bei Gegenwart von Acetaten sofort Cu_2O. Sehr verd. Cu-Lsgn. geben bei Ueberschuss von KOH mit Invertzucker erh. zuerst

Cu_2O, dann ein Gemenge von Cu_2O und Cu, zuletzt reines Cu. Mit Weinsäure oder Citronensäure bei Ueberschuss von KOH oder NaOH färben sich Cu-Lsgn. blau; aber selbst beim Kochen tritt keine Fällung ein.

Anwendung. In der Elementaranalyse; zur Darstellung vieler Cu-Salze, besonders organischer Säuren; als Arzneimittel.

Verbindungen mit K siehe weiter unten, solche mit Fe_2O_3, Cr_2O_3 und Ur_2O_3 bei diesen.

Kupferhydroxyde.

Kupferoxydhydrate.

Kupferorthohydrat $Cu(OH)_2$; MG. 97,10; 100 Thle. enthalten 81,50 CuO, 18,50 H_2O. Bildung und Darstellung. Durch Fällen von CuO-Salzlsgn. mit verd. kalter Lsg. von KOH oder NaOH, Auswaschen des Niederschlages mit kaltem H_2O und Trocknen bei gewöhnlicher T.; mit überschüssigem Alkali gefällt enthält es solches, das auch durch Waschen mit heissem H_2O nicht ganz zu entfernen ist (Grouvelle, A. ch. **17.** 356); Bildung basischer Salze wird vermieden durch Eingiessen der Cu-Lsg. in überschüssiges Alkali (Oglialoro, J. **1876.** 217). Bei Gegenwart von o-Oxysäuren und Oxybenzolen, wie Salicylsäure, Brenzcatechin, Gallussäure, Pyrogallol u. s. w. tritt durch Alkalien keine Fällung von $Cu(OH)_2$ ein, sondern nur Bildung von blaugrünen Lsgn.; die der m- und p-Reihe angehörigen Substanzen hindern die Fällung nicht im geringsten (Weith, B. **1876.** 342). Nach Böttger (Jahrb. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. **1856/57.** 28) wird aus siedender Lsg. von $CuSO_4$ mit NH_3 zuerst basisches Salz gefällt, dieses mit H_2O ausgewaschen und mit mässig verd. KOH oder NaOH zersetzt, das so erhaltene $Cu(OH)_2$ ist selbst feucht längere Zeit haltbar. Durch Fällen von $CuO.4NH_3.4H_2O$ oder $CuO.2NH_3.CO_2$ mit KOH, oder durch Fällen von mit überschüssigem NH_3 versetzter konz. Lsg. von $CuSO_4$ mit mässig starken Lsgn. von KOH oder NaOH (Löwe, D. **149.** 270; auch Péligot. C. r. **53.** 209); auch durch Fällen der gemischten Lsgn. eines Cu- und NH_4-Salzes mit NaOH (Péligot); durch Waschen mit H_2O von 30 bis 36° soll es frei von Alkali werden (Berzelius; Löwe l. c.). Durch Eintauchen von Kalksteinstücken in Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ auf denselben abgeschiedenes kryst. basisches Nitrat geht beim Eintauchen in eine verd. Lsg. von K_2CO_3 in feine blaue Kryst. von $Cu(OH)_2$ über (Becquerel, C. r. **34.** 573). Durch Zersetzen von $CuO.2NH_3.N_2O_3$ oder einer schwach NH_3-haltigen Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ mit viel H_2O (Péligot).

Eigenschaften. Nach dem Trocknen grünlichblaue, auch hellblaue (Löwe), zerbrechliche Stücke von muscheligem Bruche; auch feine blaue Nadeln (Becquerel), wahrscheinlich Afterkryst. SG. des nach Böttger (l. c.) dargestellten 3,368 (Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg **1873.** 3). Llösl. in kaltem $Na_2S_2O_3$, daraus beim Erwärmen wieder theilweise fällbar (Field, Soc. [2] **1.** 28).

Die Abspaltung von H_2O ist abhängig von der Gegenwart verschiedener Salzlsgn. und der T.; sie erfolgt bei Anwesenheit von 5% Na_2CO_3 bei 50°, von 10% KCl bei 71°, von 10% NaOH bei 74°, von H_2O bei 77°, von 10% $C_2H_3NaO_2$ bei 78°, von 10% Na_2SO_4 bei 79°, von 1% NaOH bei 83°, von 0,5% NaOH bei 84°, von 10% KBr bei 85°, von 10% $KClO_3$ bei 85°, von 10% KJ bei 86°; bei Anwesenheit von $CaCl_2$, $MnSO_4$, Zucker bleibt $Cu(OH)_2$ noch bei 100° unverändert; von $MnSO_4$ genügt oft eine Spur, um Anhydridbildung zu verhindern (Tommasi, Bl. [2] 37. 197). Nach Spring und Lucion (Z. anorg. Ch. 2. 195), die der frisch gefällten Verbindung die Formel $CuO.2H_2O$ oder $Cu(OH)_2.H_2O$ geben, erfolgt die Bildung des schwarzen Hydroxydes aus $Cu(OH)_2$ bei 15° in 9 Monaten, bei 30° in 86 Stunden, bei 45° in 38 Stunden, über 54° entsteht $Cu(OH)_2$ überhaupt nicht; wie höhere T. wirkt die Gegenwart von Salzen; die Chloride der einwerthigen Metalle wirken sämmtlich fast gleich schnell, aber um beinahe die Hälfte langsamer als die Chloride zweiwerthiger Metalle; wie diese wirken auch die Sulfate von Na, Mg, Mn (vergl. auch Ochsenius, Ch. Z. 16. 853). Nach Kosmann (Z. anorg. Ch. 3. 371) bedarf es zur Erklärung der von Spring und Lucion gefundenen Thatsachen der Berücksichtigung der thermochemischen Momente, die indess nicht herangezogen wurden. Ueber Beständigkeit vergl. auch Löwe (Fr. 1883. 220) und Tommasi (C. r. 99. 37); bezüglich Zersetzlichkeit Soxhlet (J. 1880. 1011). Nach älteren Angaben tritt beim Erwärmen mit H_2O Bildung von $3CuO.H_2O$ ein (Schaffner, A. 51. 168); neben CaO getrocknet kann es dagegen auf 100° und mehr erh. werden, ohne Farbe und Zusammensetzung zu ändern (Schaffner l. c.); ist in Flüss., die nicht chemisch darauf wirken, bei 100° und darüber beständig (Harms, A. P. [2] 139. 35). Wird besonders im direkten Sonnenlichte in $3CuO.H_2O$ umgewandelt. Mit H_2O_2 erfolgt Bildung von CuO_2; es tritt nur vorübergehend gelblichrothe Färbung, sofort wieder Blaufärbung unter Entwickelung von O ein (Bayley, Phil. Mag. [5] 7. 126). CO_2 wird aus der Luft aufgenommen (Péligot). Durch KCl, KBr, KJ entstehen daraus basische Salze von Cu_2O nach: $3Cu(OH)_2 + 2KR = Cu_2R_2.Cu(OH)_2.H_2O + K_2O_2.H_2O$, das dabei vorübergehend sich bildende $K_2O_2.H_2O$ zerfällt aber sofort weiter in $2KOH + O$ (Spring und Lucion l. c.). $Fe(OH)_2$ entzieht O, bildet $Fe_2(OH)_6$ und durch NH_3 in Lsg. gehendes $Cu_2(OH)_2$ (Levol, A. ch. 65. 320). $FeSO_4$ gibt in neutraler Lsg. einen gelbbraunen Niederschlag von $Cu_2(OH)_2$ und basischem Ferrisulfat; durch Erwärmen mit überschüssigem $FeSO_4$ wird derselbe schwarz und enthält dann auch metallisches Cu (Braun, J. 1867. 301). Alk. zersetzt weder feuchtes, noch trockenes $Cu(OH)_2$ (Proust, A. ch. 32. 41).

Das durch Fällung von Cu-Salzlsgn. mit KOH oder NaOH dargestellte Präparat soll $CuO.2H_2O$ sein (Frémy, A. ch. [3] 23. 388).

Anwendung. Als Malerfarbe unter den Namen Bremer Blau, Kalkblau, Neuwieder Blau, Payen's künstliches Bergblau.

Kolloidales Kupferhydroxyd. Nach van Bemmelen (Z. anorg. Ch. 5. 466) hat man zwischen kolloidalem und krystallin. Hydroxyde zu unterscheiden; frisch gefälltes Hydrat ist kolloidales, auch als

Hydrogel bezeichnet, enthält eine grosse Menge H_2O nicht chemisch gebunden, sondern als Imbibitions- und Absorptionswasser; es wird beim Stehen unter H_2O, auch beim Trocknen allmählich modifizirt. Von dem krystallin. Hydroxyd unterscheidet sich das Cu-Hydrogel dadurch, dass dieses kein chemisches Hydrat ist, sondern Cu und H_2O in unbestimmten Verhältnissen enthält; es verliert sein H_2O zwischen 15 und 50° fast vollständig, schneller noch unter dem Einflusse von Alkalien; wenn es von Anfang an unter H_2O bei 15° aufbewahrt oder als Gallerte der Gasphase ausgesetzt ist, erleidet es Modifikationen, wird beständiger und nähert sich dem chemischen Hydrate $Cu(OH)_2$; indem es unter fortwährend abnehmender Gasphase H_2O verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige H_2O stärker gebunden; zuletzt kann es 1 Mol. H_2O noch bei nahezu 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlsgn. grösseren Widerstand. Dieser Entwässerungvorgang weist darauf hin, dass ursprünglich eine „feste Lösung" vorliegt; die Bildung eines wirklichen Hydrates mit 1 Mol. H_2O unter anderen Umständen ist deshalb nicht ausgeschlossen. Das krystallin. Hydrat hat von Anfang an die Zusammensetzung $CuO.H_2O$, ist Alkali- und Salzlsgn., auch der Erwärmung auf 100° gegenüber durchaus beständig.

$3CuO.H_2O$ entsteht durch Erhitzen von $Cu(OH)_2$ mit der Flüss., aus der es gefällt ist (Harms l. c.); über Abspaltung von H_2O aus $Cu(OH)_2$ vergl. auch dieses. Dunkelbraunes Pulver; entspricht der Formel $6CuO.H_2O$ (Rose, P. A. **84**. 480). Verliert sein H_2O bei 130° noch nicht (Schaffner l. c.); zwischen 200 und 300° enthält es noch 1 bis 2,3% (Rose l. c.). Unlösl. in NH_3.

Kupfersäure.

Cu_2O_3.

In freier Form nicht bekannt.

K-Salz. Beim Einleiten von Cl in eine Suspension von $Cu(OH)_2$ in KOH-Lsg. bildet sich eine schön rothe Lsg., die sich bald unter Entwickelung von O und Absatz von CuO zersetzt (Krüger, P. A. **62**. 445); aus $Cu(OH)_2$ und KClO entsteht eine braune Lsg., die beim Verdünnen O und CuO gibt (Frémy, A. ch. [3] **12**. 457).

Ca-Salz. Auf Zusatz von $Cu(NO_3)_2$ zu in H_2O vertheiltem Ca(OCl)Cl entsteht ein zuerst grünlicher, dann carmoisinroth werdender Niederschlag, der beim Stehen oder Auswaschen unter Entwickelung von O in blaues $Cu(OH)_2$ übergeht (Krüger l. c.). Beim Zusatz von $Cu(NO_3)_2$ zu einer mit viel CaO gemischten Lsg. von Ca(OCl)Cl bei 0° entsteht ein bläulichgrüner, bei gewöhnlicher T. in ein purpurnes Pulver übergehender Niederschlag; durch Dekantation mit Kalkwasser gewaschen fast schwarz, zerrieben rosenroth; wird durch heisses H_2O in O und CuO zersetzt (Crum, A. **55**. 213).

Ba-Salz. Wie Ca-Salz (Krüger l. c.).

Kupferhyperoxydhydrat.

Kupfersuperoxyd, Kupferperoxyd.

$CuO_2.H_2O$; MG. 113,06; 100 Thle. enthalten 84,11 CuO_2, 15,89 H_2O.

Bildung und Darstellung. Durch Schütteln von $Cu(OH)_2$ mit grossem Ueberschuss von sehr verd. H_2O_2 bei 0° (Thénard); nach Schmid (J. pr. **98.** 136) erfolgt Bildung nur aus Fe-haltigem $Cu(OH)_2$; nach Krüss (B. **1884.** 2593) reagirt das Fe-haltige leichter, weil das $Fe_2(OH)_6$ als O-Ueberträger wirkt; Darstellung erfolgt am besten durch Pressen von Fe-freiem $Cu(OH)_2$ durch ein Tuch behufs möglichst feiner Vertheilung und Einwirkung von überschüssigem H_2O_2 durch mehrere Tage unter öfterem Umschütteln, bis keine Kügelchen von $Cu(OH)_2$ mehr kenntlich; der schliesslich krystallin. werdende Niederschlag wird bei 0° abfiltr. mit kaltem H_2O, Alk., Ae. gewaschen, letzterer im Vakuum entfernt (Krüss l. c.; auch Osborne, Sill. [3] **32.** 333). Durch Mischen von $Cu(NO_3)_2$ mit überschüssigem H_2O_2, Fällen des $CuO_2.H_2O$ durch KOH bei 0°, Waschen des Niederschlages mit kaltem H_2O, Abpressen desselben zwischen Papier und Trocknen im Vakuum (Thénard). Durch Schütteln einer sehr verd. Lsg. von $CuSO_4$ mit gefälltem MnO_2,H_2O in der Kälte nach: $CuSO_4 + MnO_2 = CuO_2 + MnSO_4$; auch mit PbO_2 (Schmid l. c.). Durch Einwirkung von H_2O_2 auf $4NH_3.CuO.SO_3.H_2O$ unter lebhafter Entwickelung von O nach: $2(4NH_3.CuO.SO_3.H_2O) + 8H_2O_2 = 2(NH_4)_2SO_4 + 2CuO_2.H_2O + 4NH_3 + 6H_2O + 6O$ (Weltzien, A. **140.** 207; die daselbst gegebene Gleichung ist falsch).

Eigenschaften. Gelbbraun, wenn $Cu(OH)_2$-haltig grasgrün; wird so erhalten durch Einwirkung von H_2O_2 bei 7° (Krüss l. c.); ein durch Eintragen von CuO in einen grossen Ueberschuss von geschmolzenem KOH und Auflösen der Schmelze in H_2O von 18° entstehender zuerst olivenbrauner, dann rosenrother, bräunlichgelber, braunrother, schliesslich gelber Körper (Krüss l. c.) ist gleichfalls ein Gemenge (Osborne l. c.); ein von Brodie (Proc. R. Soc. **12.** 209; J. **1862.** 115) durch Na_2O_2 aus Cu-Lsgn. gefällter, gelber Körper dürfte ganz ähnlich (Krüss l. c.), kann aber doch nicht identisch sein, weil die Substanz von Brodie H_2O-haltig, die von Krüss durch Schmelzen erhaltene H_2O-frei war (Osborne l. c.). Geschmacklos; von neutraler Reaktion, unlösl. in H_2O. Wenn feucht über 6° schon leicht zersetzlich, besonders bei Gegenwart von konz. KOH (Thénard; Krüss); trocken sehr beständig, kann Monate lang aufbewahrt werden, entwickelt noch unter 100° O und gibt CuO (Thénard), verändert sich trocken bis 170° nicht, gibt bei 180° schwarzes CuO (Krüss). Durch Säuren erfolgt Bildung von CuO-Salzen und H_2O_2 (Thénard); verd. HCl gibt auch etwas freien O; bei Anwesenheit von Hg entstehen Hg_2Cl_2 und sehr wenig O, von Au $AuCl_3$, von Cu $CuCl_2$ (Weltzien).

Kupfer und Chlor.

Genau bekannt sind zwei Verbindungen: Cu_2Cl_2 Chlorür und $CuCl_2$ Chlorid, die O-Verbindungen entsprechen; ungewiss ein Subchlorid.

Kupfersubchlorid, Kupferquadrantchloridkupferchlorid $Cu_4Cl_2 . CuCl_2 + 10 H_2O$. Aus einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in konz. NaCl-Lsg. scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem NH_3 unter Dunkelblaufärbung derselben ein Gemenge $Cu_2O . 2 CuO . 5 H_2O$ und NaCl ab, aus dem Filtr. davon nach mehreren Tagen bei Luftzutritt ein an den Gefässwänden sehr fest haftender, hellblauer Niederschlag, der gepresst und über H_2SO_4 getrocknet obige Formel hat (Siewert, Z. f. ges. Naturw. 26. 484). Kraut (Gmelin 3. 639) gibt als möglich die Formel $4 Cu_2Cl_2 . Cu_2O + 20 H_2O$.

Ein Subchlorid von nicht ermittelter Zusammensetzung entsteht bei der Zersetzung einer Cl-haltigen Lsg. von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ mit einem Cu-Ag- oder Cu-Pt-Plattenpaare (Gladstone und Tribe, Ch. N. 25. 193).

Kupferchlorür.

Cu_2Cl_2; MG. 197,10; 100 Thle. enthalten 64,11 Cu, 35,89 Cl.

Geschichtliches. Von Boyle 1664 aus Cu und $HgCl_2$ dargestellt und Resina cupri oder Cuprum gummatosum genannt; von Proust 1800 als Verbindung der HCl mit Cu_2O erkannt (vergl. Kopp, Gesch. 4. 171).

Bildung und Darstellung. Cu in fein vertheilter Form als Feilspähne, Blättchen (Davy, Schw. 10. 312), noch leichter aus $CuCO_3$ durch H reduzirtes Metall (Osann) verbrennt in Cl bei gewöhnlicher T. unter Erglühen (Davy), mit weisser Flamme (Osann) zu Cu_2Cl_2 und $CuCl_2$, die durch Waschen mit H_2O zu trennen. Durch Einwirkung von gasförmiger HCl auf zum mässigen Glühen erh. Cu (Wöhler A. 105. 360). Bildung erfolgt schon bei 200° (Thomsen, Danske Vid. Selsk. Skr. 1852. [5] 3). Durch Elektrolyse einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl unter Anwendung von Cu-Elektroden werden an der Anode schon nach wenigen Minuten schneeweisse Kryst., Tetraëder, erhalten (Böttger, J. pr. [2] 2. 135). Durch Elektrolyse einer Lsg. von $CuCl_2$ bei Anwendung einer Cu- und Pt-Platte scheidet sich auf letzterer Cu_2Cl_2 ab, während die erstere angegriffen wird; bei Anwendung zweier Pt-Platten bilden sich Cu_2Cl_2 und Cl_2, bei Anwendung von Pt und Zn oder Mg unter energischerer Reaktion neben Cu_2Cl_2 auch Cu (Gladstone und Tribe, J. 1874. 130). Unter HCl bei Luftzutritt bedeckt sich eine Cu-Platte gleichfalls mit kryst. Cu_2Cl_2. Auch durch Schütteln von Cu mit Lsg. von $CuCl_2$ bei Luftabschluss (Proust); durch Kochen von Cu mit HCl und Pt (Thomsen); in Lsg. von Fe_2Cl_6, in mit HCl versetzten Lsgn. von K_2CrO_4 oder $KClO_3$ scheidet es sich auf Cu ab (Renault, C. r. 59. 558). Durch Erwärmen von Cu-Spähnen mit konz. HCl auf 70 bis 80° und Zusatz von

$KClO_3$ in kleinen Antheilen, bis fast alles Cu gelöst ist, sodann Fällung des Cu_2Cl_2 durch Eingiessen in H_2O und Waschen des Niederschlages (Lupton, Ch. N. 30. 233), durch Erhitzen von Cu mit $HgCl_2$ neben metallischem Hg (Boyle). Durch Schütteln von Cu_2O mit HCl bei Luftabschluss (Proust; Chenevix). Durch Glühen von $CuCl_2$ in einer Retorte und Entfernen des unzersetzten $CuCl_2$ durch Waschen mit H_2O (Proust). Durch Sättigen einer konz. Lsg. von $CuCl_2$ oder eines Gemisches von 1 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. NaCl mit SO_2 (Wöhler, A. **130**. 373; auch Péan de Saint Gilles, A. ch. [3] **42**. 38); zur Reinigung soll es zuerst mit wässeriger Lsg. von SO_2, dann mit Eisessig gewaschen werden, bis es ganz weiss ist, hierauf zwischen Papier gepresst, auf dem Wasserbade oder einem warmen Orte getrocknet werden (Rosenfeld, B. **1879**. 954). Durch Reduktion von $CuCl_2$ mit P, PH_3 (Kulisch, Inaug.-Diss. Berlin 1885; A. **231**. 327), auch mit Ae., Zucker. Durch Erwärmen einer Lsg. von 4 g $CuSO_4 . 5H_2O$ und 2 g NaH_2PO_2 in 50 ccm H_2O mit 30 Tropfen rauchender HCl auf 60 bis 70° erfolgt plötzlich Abscheidung von Cu_2Cl_2, das mit schwach angesäuertem H_2O, sodann mit Alk. gewaschen, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wird; Bildung erfolgt nach: $2CuCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = Cu_2Cl_2 + H_3PO_3 + 2HCl$ (Cavazzi, G. **16**. 167). Durch Reduktion eines CuO-Salzes mit wässeriger Lsg. von $SnCl_2$; von $Cu(OH)_2$ mit HCl-haltiger Lsg. von $SnCl_2$ (Proust); durch Eintragen von 2 Thln. gepulvertem CuO und 1 Thl. Zn-Staub in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in rohe HCl, Abgiessen von der kleinen Menge gebildetem metallischem Cu und Fällen mit H_2O; Bildung erfolgt nach $2CuO + Zn + 4HCl = Cu_2Cl_2 + ZnCl_2 + 2H_2O$; ein kleiner Ueberschuss von Zn ist erforderlich, da etwas H entsteht; bei viel Zn bildet sich nennenswerth metallisches Cu (Heumann, B. **1874**. 720). Durch Reduktion einer Lsg. von 1 Thl. $CuSO_4 . 5H_2O$ und 2 Thln. NaCl in 10 Thln. H_2O mit 1 Thl. Cu in Siedehitze, Dekantiren der entfärbten Lsg. in 15 bis 20 Thln. H_2O, das mit 1 bis 2 Thln. Essigsäure versetzt, und Auswaschen des so entstehenden Niederschlages mit essigsäurehaltigem H_2O; beim Abkühlen der heissen Flüss. bei Luftabschluss entstehen schöne Tetraëder; statt NaCl können auch KCl oder NH_4Cl benutzt werden (Denigès, C. r. **108**. 567).

Eigenschaften. Durch Fällung erhalten weisses Krystallpulver, das feucht am Lichte schmutzigviolett bis schwarzblau wird (Proust); bei Lichtabschluss rasch getrocknet ist es fast unveränderlich; färbt sich auch nach dem Schmelzen und Pulvern beim Anfeuchten (Renault l. c.); wird in Berührung mit H_2O gelb, geht durch Kochen damit in Cu_2O über (Cavazzi l. c.); rein weisses, aus kleinen, farblosen Tetraëdern bestehendes Pulver, das an der Luft und im direkten Sonnenlichte unveränderlich, bei Lichtzutritt durch verd. HNO_3, weniger energisch durch verd. H_2SO_4, schwarz und kupferglänzend wird (Rosenfeld l. c.). Kryst. aus heisser HCl in weissen Tetraëdern (Proust); dieselben werden am Lichte bläulich (Mitscherlich, J. pr. **19**. 449); beim Abkühlen von heisser Lsg. in HCl bei Luftabschluss schöne Tetraëder (Denigès l. c.). SG. 3,70 (Schiff), des geschmolzenen 3,6777 (Karsten). Schmilzt etwas unter Glühhitze, erstarrt bei langsamem Erkalten zur durchscheinenden, hellgelben, krystallin. Masse, bei

schnellem Erkalten zur dunkelbraunen Masse (Davy). Im geschlossenen Gefässe, selbst in sehr hohen T. nicht flüchtig; bildet an der Luft erh. weisse Dämpfe (Davy). D. bei 1600 bis 1700° 6,60 bis 6,44, berechnet 6,825; somit nur unbedeutende Dissociation (Biltz und V. Meyer, B. **22.** 725; auch V. Meyer und C. Meyer, B. **1879.** 609, 1112, 1185, 1292). Die Bildungswärme für 1 Aeq. $Cu_2 + Cl_2 =$ 33100 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628); für $(Cu^2,Cl^2) = 65750$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 319); für $(Cu^2O, 2HCl) = 49300$ cal., für $(Cu^2O.2HCl\,Aq) = 14660$ cal. (Thomsen l. c. 320); bei Verdrängung von Br aus Cu_2Br_2 durch Cl für 1 Aeq. 3900 cal. (Berthelot l. c.). Unlösl. in H_2O, verd. H_2SO_4; fast unlösl. in verd. HNO_3; lösl. ohne Farbe in konz. HCl (Proust); um so löslicher, je mehr HCl zugegen, auch in der Wärme löslicher (Ditte, A. ch. [5] **22.** 551). In 10 ccm Lsg. sind in Tausendstel-Aeq. enthalten bei 0° nach Engel (Bl. [3] **1.** 693), bei 17° nach Le Chatellier bei einem Gehalt von HCl

	HCl	0,5 Cu_2Cl_2		HCl	0,5 Cu_2Cl_2
bei 0°	17,50	1,50	bei 17°	8,975	0,475
	26,00	2,90		15,700	1,400
	44,75	8,25		18,200	1,575
	68,50	15,50		34,500	4,500
	104,00	33,00		47,800	8,250
				57,000	11,500

Die Lösungswärme ist um so grösser, je verdünnter die HCl ist; sie beträgt für 0,5 Cu_2Cl_2 gelöst in $22(HCl + 5H_2O)$ — 410 cal., in $22(HCl + 5{,}5H_2O)$ — 670 cal. in $22(HCl + 12H_2O)$ — 1876 cal., in $22(HCl + 66{,}4H_2O)$ — 4750 cal. (Berthelot, C. r. **89.** 967). Lösl. in NaCl-Lsg. (Proust); J und KJ (Renault); in 1 Mol. $Na_2S_2O_3$, daraus in der Kälte durch verd. HCl, H_2SO_4, HNO_3 nicht abscheidbar, in der Wärme fällt CuS ohne Entwickelung von SO_2 (Winkler, N. Rep. Ph. **23.** 626). Lösl. in NH_3 (Proust), $(NH_4)_2SO_4$, KCN (Renault); in Alk. Durch Elektrolyse wird nicht, wie zu erwarten, die doppelte Menge Cu gegenüber einer CuO-Verbindung abgeschieden, da von geschmolzenem Cu_2Cl_2 Cu gelöst wird (Quincke, P. A. [2] **36.** 270). Wird durch Glühen im H-Strome in Cu und HCl zersetzt (Rose, P. A. **4.** 110). Wird an feuchter Luft allmählich feucht und grün; feuchtes Cu_2Cl_2 geht schnell in grünes $CuCl_2.3CuO.4H_2O$ über; wird durch Kochen mit H_2O gelb, wobei die Zersetzung nur eine theilweise ist (Proust); vergl. oben bei Cavazzi (l. c.); durch Behandlung mit erneuertem, lufthaltigem H_2O entstehen Cu_2O und $CuCl_2$ nach: $2Cu_2Cl_2 + O = Cu_2O + 2CuCl_2$ (Vogel), im feuchten Luftstrome bei 100 bis 200° fast sofort Oxychlorid (Mallet, C. r. **62.** 349). $KClO_3$ wird bei Anwesenheit von Cu_2Cl_2 erheblich leichter zersetzt; schon 2% erniedrigen die Zersetzungs-T. sehr merklich, grössere Mengen veranlassen stürmische Zersetzung, jedoch ohne Explosion (Rosenfeld l. c.). Aus Sulfiden von Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Fe, Co bildet Cu_2Cl_2 die Chloride der Metalle neben Cu_2S, mit HgS die Verbindung $Cu_2Cl_2.2HgS$ (Raschig, B. **1884.** 697), mit Ag_2S die Verbindung $Cu_2S.2AgCl$ (Rammelsberg, Huntington, Ch. N. **46.** 177). HNO_3 löst, wenn konz., unter starker Wärmeentwickelung erst mit violetter, dann blauer Farbe (Proust). PH_3 gibt Cu_3P_2 (Rose l. c., auch Kulisch l. c.),

KOH beim Schmelzen Cu_2O und KCl (Proust), Eisenfeile unter H_2O metallisches Cu und in Lsg. gehendes $FeCl_2$ (Proust).

Kupferchlorürchlorwasserstoff entsteht beim Lösen von Cu_2Cl_2 oder Cu_2O in HCl; durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf mit Ae. gemischte Lsg. von $CuCl_2$ in HCl (Proust, Scher. J. 8. 490), durch Einwirkung von Cu auf eine Lsg. von $CuCl_2$ in HCl im geschlossenen Rohre bei 17° (Le Chatellier, C. r. 98. 813). Farblose Flüss., die auf Zusatz von H_2O Cu_2Cl_2 abscheidet (Proust), in konz. Lsg. farblos ist, in verd. unter Zersetzung sich grünlich, dann violett färbt (Le Chatellier l. c.). Vereinigt sich mit wenig NH_3 zu durchsichtigen Kryst. von $Cu_2Cl_2.2NH_3$, mit mehr NH_3 zur farblosen, an der Luft sich bläuenden Lsg.; durch rauchende HNO_3 färbt sich die Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl dunkel grünbraun, dann unter Entwickelung von NO gelb (Gmelin). Die Lsg. in HCl reduzirt $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2, MoO_3 zu blauem Oxyd, fällt aus $AuCl_3$ metallisches Au, entfärbt frisch gefälltes Berlinerblau (Proust).

Kupferchlorürchlorkalium. $Cu_2Cl_2.4KCl$ bildet sich durch Kochen von Cu_2Cl_2 mit wenig H_2O und KCl bis zur Lsg., und kryst. durch Abkühlen bei Luftabschluss (Mitscherlich, A. ch. 73. 384); durch galvanische Zersetzung von gelöstem $Cu(NO_3)_2$ und KCl (Becquerel, A. ch. **41.** 33); entsteht in gleicher Weise wie die HCl-Verbindung (Le Chatellier l. c.). Farblose, reguläre Octaëder (Mitscherlich); Zersetzung durch H_2O verläuft wie bei der HCl-Verbindung (Le Chatellier), die durch $ZnCl_2$, auch $CuCl_2$ unter Abscheidung von Cu_2Cl_2 (Dehérain, Rép. Ch. pure. **1860.** 154).

Kupferchlorürchlornatrium entsteht durch Eintauchen eines Cu-Bogens in ein U-Rohr, in dessen einen Schenkel NaCl-Lsg. und festes NaCl, in dessen anderen Schenkel durch einen Asbestpfropf getrennt Lsg. von $CuSO_4.5H_2O$ und CuO gefüllt sind; der im NaCl befindliche Cu-Draht bedeckt sich mit wasserhellen Octaëdern, die sich allmählich grün färben (Becquerel l. c.). Cu_2Cl_2 löst sich in Lsg. von NaCl reichlich zur farblosen Flüss., aus der Alkalien einen pomeranzengelben, $K_4Fe(CN)_6$ einen weissen Niederschlag fällen (Boussingault, A. ch. **51.** 352). Darstellung in fester Form gelingt nicht; durch Lösen von 1 Mol. $CuCl_2$, 1 Mol. Cu_2Cl_2 und 2 Mol. NaCl in Siedehitze und Abkühlen der braunen Lsg. wird Cu_2Cl_2 erhalten; auf Zusatz von je 1 Vol. Alk. und Ae. scheidet sich ein braunes Oel ab, das $1Cu_2Cl_2$, $2CuCl_2$ und 6NaCl enthält; bei mehr NaCl enthält das Oel $1Cu_2Cl_2$,$2CuCl_2$ und 10NaCl (Siewert, Z. f. ges. Naturwiss. 26. 486).

Kupferchlorürchlorammonium $3Cu_2Cl_2.4NH_4Cl$ entsteht auf Zusatz von wenig NH_3 zur Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl (Gmelin); aus der Lsg. von $Cu_2Cl_2.2NH_3$ in HCl (Ritthausen, J. pr. 59. 369). Durchsichtige Kryst., wahrscheinlich Würfel (Gmelin); bräunen sich an der Luft, geben beim Erhitzen neben Cu_2Cl_2 NH_4Cl, kein NH_3; zersetzen sich mit H_2O unter Gelbfärbung; Alk. verändert sie nicht (Ritthausen l. c.).

Kupferchlorürchlorbaryum. Von Becquerel (A. ch. **41.** 33) auf galvanischem Wege aus $Cu(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ erhalten.

Kupferchlorürkohlenoxyd. $Cu_2Cl_2.CO.2H_2O$ (?) entsteht beim Einleiten von CO in die salzsaure Lsg. von Cu_2Cl_2 unter geringer T.-Erhöhung (Leblanc, C. r. 30. 483); CO wird vollständig absorbirt (Bunsen,

Gasom. Meth. 1857. 100); sicher beim Schütteln mit Lsg. von Cu_2Cl_2 (Verver, L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne. Leyden 1858; Leblanc, Rép. ch. pure 1. 413). Zur Darstellung leitet man in 1,5 l einer ges. Lsg. von Cu_2Cl_2 in rauchender HCl das aus 400 g Oxalsäure erhältliche CO, theilt die Lsg. in zwei Hälften und treibt durch Erwärmen das absorbirte CO aus der einen in die andere, wobei perlglänzende Blättchen sich ausscheiden. Aeusserst veränderlich an der Luft, unlösl. in H_2O, damit jedoch bald sich zersetzend. Die Mutterlauge von den Kryst. bleibt auf Zusatz von H_2O anfangs klar, scheidet später jedoch einen Niederschlag ab (Berthelot, A. ch. [3] **46.** 488); die Lsg. von CO in Cu_2Cl_2 gibt auf Zusatz von H_2O keinen Niederschlag, auch keine Entwickelung von CO; beim Kochen der Lsg., auch im Vakuum entweicht CO; Alk. lässt sie unverändert, Ae. scheint sie zu zersetzen (Leblanc l. c.).

Kupferchlorid.

$CuCl_2$; MG. 133,92; 100 Thle. enthalten 47,18 Cu, 52,82 Cl.

Geschichtliches. Von Proust 1800 als Verbindung der HCl mit CuO erkannt.

Bildung. Beim Verbrennen von Cu in Cl-Gas; auch aus Cu_2Cl_2 durch Aufnahme von Cl; beim Erhitzen von wasserhaltigem Salz auf 100° (Gladstone, Soc. 8. 211), 101° (Vogel, D. **136.** 239); beim Stehen desselben über H_2SO_4 im Vakuum in drei Monaten (Sabatier, Bl. 51. 88).

Eigenschaften. Braungelbes Pulver oder braunes Sublimat, schmelzbar, Sied. zwischen 954 und 1032° (Carnelley und Williams, Soc. 37. 126). Die Bildungswärme für 0,5 ($Cu_2Cl_2 + Cl_2$) = 16000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 20. 504); für (Cu_2Cl_2, Cl_2) = 37510 cal., für (Cu, Cl^2) = 51630 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 319). Lösl. in H_2O: bei 16,1° 76,2 Thle., bei 15° neben 16,0 Thln. NaCl 72,6 Thle. (Rüdorff, P. A. **148.** 456, 555); Lösungswärme 11080 cal. (Thomsen l. c.). Ueber Leitungsvermögen siehe Arrhenius (Rech. sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884); die Leitungsfähigkeit in alkoholischer Lsg. zeigt einen bedeutend grösseren Widerstand als in wässeriger Lsg., die T.-Koeffizienten sind in alkoholischer Lsg. kleiner (Vicentini, P. A. [2] Beibl. **9.** 131). Ueber elektrische Arbeitsfähigkeit siehe Braun (P. A. [2] **17.** 593). Gibt in Lsg. zwei Absorptionsbänder, von denen das eine im Ende des rothen Theiles des Spectrums von der Konzentration der Lsg. unabhängig ist, während das andere im violetten Theile mit zunehmender Verdünnung der Lsg. an Intensität abnimmt; mit abnehmender Konzentration der Lsg. wird das Spectrum von $CuCl_2$ denjenigen von $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] **33.** 317).

Zerfällt durch Glühen in $Cu_2Cl_2 + Cl_2$ (Rose, P. A. **38.** 121); entwickelt beim Glühen an der Luft Cl und gibt mehr oder weniger CuO (Schulze, J. pr. [2] **21.** 407). H_2O löst unter Entwickelung von 6870 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Cl wird nicht

auf organische Substanzen übertragen (Page, A. 225. 196). HCl und O über $CuCl_2$ geleitet veranlassen schon zwischen 100 und 200° erhebliche Entwickelung von Cl und Bildung von Oxychloriden (Hensgen, D. 227. 369). SO_3 zersetzt es nicht (Rose l. c.). H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter völliger Zersetzung und Entwickelung von HCl (Vogel); bei der Einwirkung von trockenem HCl auf trockenes $CuSO_4$ beim Deacon'schen Chlorbereitungsprozess scheint sich eine Verbindung von $CuCl_2$ und H_2SO_4 zu bilden, die durch den atmosphärischen O und höhere T. in $CuSO_4$, H_2O und Cl_2 zerfällt (Hensgen l. c.), P gibt beim Schmelzen PCl_3 und Cu_3P_2 (Rose l. c.), PH_3 beim Erwärmen HCl und Cu_3P_2 (Rose). Cu bedeckt sich mit geschmolzenem $CuCl_2$ zusammengebracht mit kryst. Cu, was die Folge von elektrischen Strömen sein soll (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] **11.** 508), FeO reagirt nach: $2CuCl_2 + 3FeO = Cu_2Cl_2 + FeCl_2 + Fe_2O_3$ oder $2CuCl_2 + 6FeO = Cu_2 + 2FeCl_2 + 2Fe_2O_3$ (Sterry Hunt, C. r. **69.** 1357). C_2H_4 gibt über erh. $CuCl_2$ geleitet Cu und Cu_2Cl_2 (Wöhler).

$CuCl_2.H_2O$ scheidet sich beim Sättigen von wässeriger Lsg. von $CuCl_2 + 2H_2O$ mit gasförmigem HCl ab; in 1000 ccm bei 12° ges. HCl sind 290 Thle. lösl., von $CuCl_2.2H_2O$ dagegen 630 Thle. (Ditte, A. ch. [5] **22.** 551).

$CuCl_2.2H_2O$ entsteht durch Einwirkung von HCl auf Cu bei Luftzutritt, wobei zuerst Cu_2Cl_2, dann Oxychlorid, zuletzt eine grüne Lsg. von $CuCl_2$ entsteht; durch Lösen von Cu in HCl und HNO_3. Aus wasserfreiem $CuCl_2$ durch Stehen an der Luft unter Zerfliessen und Grünfärbung der Kryst. Das so erhaltene Salz ist, obwohl von gleicher Zusammensetzung wie nach anderen Methoden erhaltenes, weniger zerfliesslich (Gladstone, Soc. **8.** 211). Entsteht ferner durch Lösen von CuO in HCl unter starker Wärmeentwickelung; von $CuCO_3$ in HCl; durch fraktionirte Kryst. eines Gemisches von $CuSO_4$- und NaCl-Lsg., wobei zuerst Na_2SO_4, dann NaCl, zuletzt $CuCl_2$ kryst. (Rieckher, J. Ph. **10.** 243). Bei der Absorption von gasförmigem HCl durch wasserfreies $CuSO_4$ und Lösen der braunen Masse in H_2O entsteht kryst. $CuCl_2.2H_2O$ neben freier H_2SO_4 (Kane, Phil. Mag. **8.** 353).

Eigenschaften. Kryst. aus der smaragdgrünen Lsg. bei hinreichender Konzentration durch Abkühlen als Haufwerk grüner Nadeln; bei langsamem Verdunsten in grösseren, rhombischen Kryst. mit prismatischem Habitus. Aus sauren wässerigen Lsgn. werden lange, vielleicht monosymmetrische Nadeln, die den Kryst. von $FeCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$ und $CoCl_2$ analog sind, erhalten (Lehmann, Z. Kryst. **8.** 437, 451). An feuchter Luft zerfliesslich. Schmilzt bei mässigem Erhitzen unter Bildung von wasserfreiem Salz; bei 100° tritt unter Abgabe des meisten H_2O Braunfärbung, vollständige Abgabe des H_2O jedoch erst in viel höherer T. ein (Graham, A. **29.** 31); verliert schon bei 100° (Gladstone), bei 101° (Vogel, D. **136.** 239), auch bei langem Stehen über H_2SO_4 sein H_2O ganz (Vogel l. c.; Sabatier, Bl. **51.** 88). Llösl. in H_2O; die Lsg. in wenig H_2O ist dunkelbraun (Solly, Phil. Mag. **1843.** 367), in etwas mehr H_2O smaragdgrün, in viel H_2O blassblau; verd. blaue Lsgn. werden beim Kochen grün, grüne

in einer Kältemischung blau. 1 Thl. kryst. Salz gibt mit 1 Thl. H_2O eine dunkelgrüne, mit 2 Thln. bläulichgrüne, mit 5 Thln. rein blaue Lsg. (Gladstone l. c.). Nach Rüdorff (P. A. **116.** 64) ist eine kalte Lsg. von 16,53 Thln. wasserfreiem $CuCl_2$ oder weniger in 100 Thln. H_2O blau, von 20,7 und mehr Thln. grün; die Erniedrigung des Gefrierpunktes ist proportional der Menge von gelöstem Salz, beträgt für die verd. Lsgn. für 1 g $CuCl_2.12H_2O$ auf 100 g H_2O 0,127°, für die konz. Lsgn. für 1 g $CuCl.4H_2O$ auf 100 g H_2O 0,283°; der Farbenwechsel ist kein plötzlicher, Lsgn. von mittlerer Konzentration enthalten beide Hydrate. Nach de Coppet (A. ch. [4] **23.** 386) ist eine Lsg. von 60 Thln. $CuCl_2.2H_2O$ in 100 Thln. H_2O bei 21,5° grün, bei 0° bläulich, bei —23° blau, eine Lsg. von 40 Thln. Salz in 100 Thln. H_2O bei 21,5° grün, bei 0° grünblau, bei —14,5°, dem Erstarrungspunkte, grünlichblau; eine Lsg. von 18,5 Thln. Salz in 100 Thln. H_2O bei 10,5° und bei — 6,4°, wo sie fest wird, blau, bei 24° grünlich, bei 50° rein grün; eine bei —2,8° festwerdende Lsg. ist bei 5° blau, bei 35° grünlich, bei 45° blaugrün, bei 65° grün. Sehr verd., bei — 0,25° fest werdende Lsg. wird beim Kochen grün. Die konz. Lsg. wird durch konz. HCl gelb, durch viel H_2O sodann blau gefärbt; ebenso verhalten sich NaCl und NH_4Cl, $CaCl_2$ dagegen nicht (Gladstone l. c.). Die Farbenveränderung beim Verdünnen einer konz. Lsg. ist mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verknüpft (Hartley, Ch. N. **29.** 148). Favre und Valson (C. r. **79.** 968, 1036) geben folgende Tabelle über das SG. von Lsgn. von H_2O-haltigem und H_2O-freiem Salz, in denen p das Aeq., N die Zahl der in 1 kg H_2O gelösten Aeq. derselben, D das SG. der Lsgn., V das Vol., das durch Division des gesammten Gewichtes von H_2O und Salz durch D erhalten wird, v die Vol.-Zunahme, D_1 das SG. des festen Salzes, v_1 das Vol. von 1 Aeq. $= \frac{p}{D_1}$ bedeuten; für $CuCl_2.2H_2O$ und $CuCl_2$ berechnet:

p = 85,5. t = 22,9°. D_1 = 2,390. v_1 = 35,8				p = 67,5. t = 22,9°			
N	D	V	v	N	D	V	v
1	1,057	1027	27	1	1,059	1008	8
2	1,108	1057	30	2	1,114	1019	11
3	1,154	1089	32	3	1,165	1032	13
4	1,197	1121	32	4	1,213	1047	15
5	1,238	1153	32	5	1,257	1064	17
6	1,275	1187	34	6	1,299	1081	17
7	1,309	1221	34	7	1,340	1099	18
8	1,341	1256	35	8	1,379	1117	18
9	1,371	1291	35	9	1,416	1135	18
10	1,399	1326	35	10	1,453	1153	18
11	1,425	1362	36				
12	1,449	1398	36				

Die Lsg. von 1 Mol. $CuCl_2$ auf 200 Mol. H_2O hat SG. 1,03347, das Mol.-Vol. = 3613,6 (Nicol, Phil. Mag. [5] **18.** 179). Ueber Beziehungen des SG. des Salzes und seiner Lsgn. zum AG. siehe Groshans (Phil. Mag. [5] **18.** 405). Der Diffusionskoeffizient ist 0,43 bei 10° (Schuhmeister, A. W. **79.** 2. Abth. 603). Ueber Wärmeleitungs-

vermögen in Lsgn. vergl. Beetz (P. A. [2] **7.** 435). Die Bildungs**wärme** für $(Cu, Cl^2, 2H^2O) = 58500$ cal., für $(CuCl^2, 2H^2O) = 6870$ cal., **für** $(CuO, 2HCl Aq) = 15270$ cal.; die Lösungswärme $= 4210$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Lösungswärme von 1 Gramm-**Mol.** $CuCl_2.2H_2O$ gelöst in 8 Gramm-Mol. $H_2O = -800$ cal., in 10,124 $= -160$, in 10,53 $= -54$, in 18 $= +830$, in 19,9 $= +1177$, in 28 $= +1658$, in 48 $= +2536$, in 98 $= +3252$, in 198 $= +3710$, in **398** $= +4210$ cal. (Reicher und van Deventer, Ch. C. 1890. **2.** **1018**). Lösl. in HCl bei 21,5° bei einem Gehalt von HCl in 100 Thln.

HCl	0	1,9	3,8	15,9	18,1	27,6	28,9	29,3
$CuCl_2$	23,3	20,4	17,4	9,67	8,56	11,10	11,83	12,54

Mit dem Wiederwachsen der Löslichkeit tritt Aenderung der Farbe in **Roth** ein; vergl. bei $CuCl_2.2HCl.5H_2O$ (Sabatier, C. r. **106.** 1724). **Lösl.** in absolutem Alk. mit gelblichgrüner Farbe; auch in Ae.

Die Elektrolyse einer Lsg. unter Anwendung eines Cu-Pt-**Plattenpaares** liefert auf dem Pt Cu_2Cl_2, die Cu-Platte wird angegriffen; mit zwei Pt-Platten entstehen Cu_2Cl_2 und Cl_2, mit Pt und **Zn** oder Mg ist die Zersetzung noch energischer, neben Cu_2Cl_2 entsteht **auch** Cu (Gladstone und Tribe, J. **1874.** 139). Die aus sehr verd. **Lsgn.** elektrolytisch gefällte Menge Cu-Metall ist nahezu der Konzentration der Lsgn. proportional (Renard, C. r. **101.** 747). HCl veranlasst, bis zur Sättigung einer Lsg. eingeleitet, Abscheidung von $CuCl_2.H_2O$ (Ditte, A. ch. [5] **22.** 551). Sulfide und verd. Lsg. von $CuCl_2$ geben CuS und Metallchloride, so Bi_2S_3, SnS_2, ZnS, CdS, FeS, CoS; SnS gibt Cu_2S und $SnCl_4$; bei Ueberschuss von $CuCl_2$ werden CuS und Cu_2S oxydirt, dabei das Cu mehr als der S angegriffen und **das** entstehende Cu_2Cl_2 zum Theil im $CuCl_2$ mit brauner Farbe gelöst, **zum** Theil in den Niederschlag übergeführt (Raschig, B. **1884.** 697). SO_2 reduzirt zu Metall; vergl. bei Darstellung im Kleinen. H_2SO_4 in der Kälte entzieht das Krystallwasser, ohne das Salz zu lösen oder zu zersetzen (Vogel), P fällt aus der Lsg. Cu_2Cl_2 unter Bildung von H_3PO_4 (Boeck); $SnCl_2$ unter Bildung von $SnCl_4$, Ag unter Bildung von AgCl (Wetzlar, Sch. 52. 475), Hg unter Bildung von Hg_2Cl_2 (Boussingault, A. ch. 51. 347). Al wirkt heftig unter Bildung von H, metallischem Cu und einem Aluminiumoxychlorid, dessen Zusammensetzung von der Konzentration der Lsg. abhängig (Tommasi, Bl. [2] **37.** 443). Zucker reduzirt beim Kochen ebenfalls zu Cu_2Cl_2; ein Theil desselben bleibt in der frei werdenden HCl gelöst (Vogel). Die Lsg. in Ae. entfärbt sich im Sonnenlicht und scheidet auf Zusatz von H_2O Cu_2Cl_2 ab (Gehlen, A. Gehl. 3. 570).

$CuCl_2.3H_2O$ entsteht beim Abkühlen einer Lsg. von $CuCl_2 + 2H_2O$ unter 0°; blau, an der Luft wenig veränderlich. Die Existenz dieses Hydrates erklärt den Farbenwechsel einer konz. grünen Lsg. von $CuCl_2.2H_2O$ in Blau beim Verdünnen mit H_2O (Chuard, Soc. vaudoise des sc. nat. à Lausanne; A. Gen. [3] **19.** 477).

Kupferoxychloride. $CuCl_2.CuO.H_2O$ entsteht durch Zersetzung von $CuCl_2.2H_2O$ mit Marmor bei 150 bis 200° im geschlossenen Rohre während 48 Stdn.; wegen der leichten Zersetzlichkeit durch H_2O muss das unveränderte $CuCl_2$ durch siedenden Alk. entfernt werden. Gelblich-

grüne Tafeln, deren Menge und Grösse mit der T. wächst; bei 250° und Anwendung von langsamer zersetzlichem, natürlichem Magnesit entstehen bis 5 mm lange und 2 mm dicke Tafeln; über 250° wird das Salz wasserfrei ohne Aenderung seiner Krystallform. Mit H_2O in Berührung geht es unter Abgabe von HCl in $CuCl_2.3CuO.4H_2O$, Atakamit, über; die Grenze der Bildung von $CuCl_2.CuO.H_2O$ liegt bei 4,5 bis 5 Mol. H_2O auf 1 Mol. $CuCl_2.2H_2O$; in grösserer Verdünnung entsteht sofort Atakamit (Rousseau, C. r. **110**. 1261).

$CuCl_2.2CuO$. Der bei unvollständiger Zersetzung von $CuCl_2$-Lsg. mit KOH entstehende blassgrüne, wasserhaltige Niederschlag wird durch Glühen unter H_2O-Verlust braun, dann schwarz; färbt sich mit H_2O lebhaft grün; bei 38° getrocknet enthält die Verbindung ungefähr 3 Mol., bei 138°, ein chokoladebraunes Pulver darstellend, 1 Mol. H_2O, ist bei 160° wasserfrei (Kane, A. ch. **72**. 277). Der beim Verdünnen einer $CuCl_2$-Lsg. bis zur Blaufärbung bisweilen entstehende weisse, nach dem Trocknen blassgrüne Niederschlag, der in HCl lösl., daraus durch viel H_2O wieder fällbar ist, soll gleichfalls $CuCl_2.2CuO.H_2O$ sein (Gladstone, Soc. **8**. 211).

$CuCl_2.3CuO$ entsteht durch mässiges Erhitzen des wasserhaltigen Oxychlorides. Braunes Pulver, in Glühhitze nach: $CuCl_2.3CuO = Cu_2Cl_2.2CuO + O$ zersetzlich (Proust).

$CuCl_2.3CuO.3,5H_2O$, vielleicht **$4H_2O$** kommt natürlich als Atakamit vor, mitunter mit niedrigerem H_2O-Gehalte, so dass auch die Formel $CuCl_2.3CuO.3H_2O$ (Klein und Rising, N. J. Min. **1871**. 499) möglich wäre; Analysen siehe bei $CuCl_2.3CuO.6H_2O$.

Bildung und Darstellung. Durch fortgesetztes Befeuchten von der Luft ausgesetztem Cu-Bleche mit HCl oder Lsg. von NH_4Cl; wird im Grossen nach dieser Methode dargestellt und ist als Braunschweiger Grün im Handel. Aus Cu_2O durch Uebergiessen mit $CuCl_2$-Lsg. bei Luftzutritt nach: $3Cu_2O + 2CuCl_2 + 3O = 2(CuCl_2.3CuO)$ Vogel, D. **136**. 238). Durch Fällen einer mit NaCl versetzten Lsg. von CuO in NH_3 durch Essigsäure (Baubigny, C. r. **47**. 854, 906, 951, 1369). Durch Kochen von CuO mit Lsg. von NH_4Cl, wobei allmählich Grünfärbung der Flüss., aber keine NH_3-Entwickelung erfolgt; die zur Trockne gebrachte Masse hinterlässt beim Ausziehen mit H_2O ein apfelgrünes Pulver, das bei 120 bis 140° getrocknet annähernd dem Atakamit entspricht (Tüttschew, Z. **1870**. 109). — Aus feuchtem Cu_2Cl_2 an der Luft neben $CuCl_2$ nach: $2Cu_2Cl_2 + O = Cu_2O + 2CuCl_2$ und $3Cu_2O + 2CuCl_2 + 3O = 2(CuCl_2.3CuO)$ (Vogel l. c.). Beim Digeriren von $CuCl_2$-Lsg. mit $Cu(OH)_2$ oder auf Zusatz von wenig Alkali zu derselben (Proust); die Menge des Alkali muss zur Fällung des gelösten Salzes ausreichen (Kane, A. ch. **72**. 277). — Durch Fällen einer siedenden konz. Lsg. von $CuCl_2$ mit sehr verd. NH_3 bis zum Entstehen eines Niederschlages, Abfiltriren desselben und vollständige Fällung des Filtr. (Habermann, M. **5**. 432). Durch Fällung von siedender Lsg. von $CuCl_2$ mit Lsg. der Acetate von K, Na, NH_4, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni oder durch Zufügen von $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. zur Lsg. der Chloride von K, Na, NH_4, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cu, Hg, Mn, Co, Ni nach: $4Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2NaCl + 3H_2O = CuCl_2.3CuO + 2C_2H_3NaO_2 + 6C_2H_4O_2$ (Casselmann, Fr. **4**. 42). — Durch Zusatz von so viel NH_3 zur siedenden Lsg. von $1CuSO_4.5H_2O$ und 2NaCl, dass etwas Cu-Salz unzersetzt

leibt (Reindel, J. pr. **106.** 378). Durch Erhitzen der Lsg. von $CuSO_4.4NH_3.H_2O$ mit NaCl-Lsg. auf 100° (Debray, Bl. [2] **7.** 104). Durch Erhitzen von stark überschüssiger Lsg. von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ mit wenig NaClO oder $Ca(ClO)_2$ (Field, Phil. Mag. [4] **24.** 123). Durch mehrstündiges Erhitzen von $Cu(NO_3)_2.3CuO.3H_2O$ mit konz. NaCl-Lsg. auf 200° (Debray l. c.).

Eigenschaften. Der Atakamit kryst. rhombisch; über Krystallformen vergl. Zepharovich (A. W. **63.** 2. Abth. 8), Klein (N. J. Min. 1871. 496), Guthe (Naturh. Ges. Hannover **1870.** 52); über optisches Verhalten Descloizeaux (Rec. des savants étrangers 1863. 18. 549). Smaragd-, gras- oder schwarzgrün, durchscheinend, diamant- bis glasglänzend. SG. 4 bis 4,3; Härte 3 bis 3,5. Künstlich dargestellt ein ockeres, blassgrünes Pulver, apfelgrün (Tüttschew l. c.); bläulichgrün, unter H_2O ohne Veränderung haltbar (Habermann l. c.); nach den Methoden von Debray (l. c.) krystallin. Ueber H_2SO_4 getrocknet verliert es bei 100° im Luftstrome kaum an Gewicht (Kraut), geht bei schwachem Erhitzen in die wasserfreie Verbindung über (Vogel l. c.), bildet sich daraus wieder beim Befeuchten mit H_2O (Proust); wird bei 250° graubraun, dann schwarz (Reindel l. c.). Unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren. Zersetzt sich durch Erhitzen mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 210 bis 220°; bei 240° ist die Zersetzung vollständig; nach Casselmann (l. c.) tritt Schwarzfärbung schon bei kurzem Kochen mit H_2O ein. Ueber Konstitution und Bildung des natürlichen Atakamits auf Grund seines thermischen Verhaltens beim Lösen in HCl siehe Berthelot (A. ch. [5] **23.** 566).

$CuCl_2.3CuO.6H_2O$. Der Atakamit von Cobija und der Botallackit entsprechen der wasserreicheren Formel (Field, Soc. **7.** 193). Analysen von Atakamit vergl. bei Bibra (J. pr. **96.** 203), Mallet (Rammelsberg, Hdwb. **5.** Suppl. 57), Church (Soc. [2] **3.** 81), Ludwig (Min. Mitth. **1873.** 35).

$2CuCl_2.7CuO.9H_2O$ fällt aus siedender Lsg. von $1CuSO_4.5H_2O$ und etwas mehr als 1NaCl durch KOH. Der Niederschlag entspricht, bei 100° getrocknet, obiger Formel, verliert bei 250° H_2O, wird dabei rothbraun, zieht innerhalb 24 Stdn. genau die verlorene Menge H_2O wieder an; geht durch NH_3 in $2CuCl_2.6CuO.7H_2O$ über (Reindel l. c.).

$CuCl_2.4CuO.6H_2O$ entsteht durch Zersetzung von $CuCl_2.2NH_3$ mit H_2O als blaugrünes Pulver, das durch Erhitzen unter H_2O-Verlust chokoladebraun wird, an der Luft wieder H_2O aufnimmt (Kane, A. ch. **72.** 277).

$CuCl_2.6CuO.9H_2O$ entsteht beim Kochen von $CuCl_2.2NH_3$ mit H_2O, so lange dieses noch NH_4Cl aufnimmt, als grünes, in H_2O unlösl. Pulver; wird beim Erhitzen unter H_2O-Verlust schwarz, ist beim Kochen mit H_2O unveränderlich, llösl. in Essigsäure (Neumann, Rep. **37.** 304).

Kupferchloriddoppelsalze. **$CuCl_2.HCl.3H_2O$** entsteht beim Sättigen einer verd. Lsg. von Cu_2Cl_2 (30 bis 35 Milli-Aeq. in 10 ccm) mit HCl bei 20 bis 25° und Abkühlen. Granatrothe, mehrere Centimeter lange Kryst., die an trockener Luft HCl verlieren und dabei grün werden; im HCl-Strome nehmen sie unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung die rothe Farbe wieder an (Engel, C. r. **106.** 273; **107.** 178).

$CuCl_2.2HCl.5H_2O$. Beim Einleiten eines HCl-Stromes in ges. Lsg. von $CuCl_2$ tritt unter Bräunung der Flüss. Ausscheidung von $CuCl_2.2H_2O$, bei fortgesetztem Einleiten wieder Verflüssigung ein; die von einer geringen Menge von $CuCl_2.2H_2O$ abgegossene Mutterlauge scheidet beim Abkühlen schön hyazinthrothe Kryst. obiger Formel ab; leicht zersetzlich, an der Luft und mit H_2O rasch in $CuCl_2.2H_2O$ übergehend (Sabatier, C. r. **106**. 1724; **107**. 40).

$CuCl_2.KCl$ entsteht aus dem folgenden Salze mit 2KCl beim Erwärmen auf 100°, auch durch Einwirkung von $CuCl_2.2H_2O$ bei 56° nach: $CuCl_2.2KCl.2H_2O + CuCl_2.2H_2O = 2CuCl_2.KCl + 4H_2O$; die Reaktion ist umkehrbar. Braune Kryst. (Vant'Hoff, Ch. N. **62**. 203).

$CuCl_2.2KCl.2H_2O$ bildet sich beim Erhitzen der konz. Lsgn. von $CuCl_2$ und KCl (Mitscherlich, A. ch. **73**. 384); beim Einleiten von HCl-Gas in Lsg. von $CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$ unter bräunlicher und vorübergehender rother Färbung (Hensgen, B. **1878**. 1778). Blaue, quadratische Octaëder (Mitscherlich); sechsseitige Pyramiden (Jacquelain); tetragonal, isomorph mit dem NH_4-Salz (Rammelsberg, Hdb. kryst. Ch. 208); auch orthorhombisch, und zwar bilden sich solche Kryst. aus derselben Lsg. wie quadratische; letztere entstehen um so reichlicher, je höher die T. und je langsamer die Krystallisation erfolgt (Wyrouboff, Bl. soc. Min. 1887; J. **1887**. 538). SG. 2,41 (Wyrouboff), 2,4 (Schiff), 2,359 (Kopp). Lösl. in H_2O, Alk. (Berzelius, P. A. **13**. 458). Wird im Exsiccator unter Bildung eines wasserärmeren Salzes braun (Hensgen l. c.); beim Erwärmen auf 100° tritt Zersetzung nach: $CuCl_2.2KCl.2H_2O = CuCl_2.KCl + KCl + 2H_2O$ ein, die Reaktion ist jedoch auch umkehrbar (Vant'Hoff l. c.). Ueber Dampfspannung der Lsg. des Salzes siehe bei Vriens (O. **7**. 194). Mit $SnCl_2$ erfolgt Verdrängung des $CuCl_2$ (Deherain, Bl. **1859**. 85).

$CuCl_2.NH_4Cl.2H_2O$ wird durch Vermischen von 2 Thln. mit $CuCO_3$ ges. HCl mit 1 Thl. mit NH_3 ges. HCl erhalten. Schön blaue Kryst., lösl. in 2 Thln. H_2O (Hautz, A. **66**. 280).

$CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ bildet sich beim Abkühlen eines Gemisches von konz. wässerigen Lsgn. von $1CuCl_2$ und $2NH_4Cl$ (Mitscherlich, J. pr. **19**. 449; Graham, A. **29**. 32). Durch Eindampfen von gleichen Vol. ges. Lsgn. von $CuSO_4$ und NH_4Cl und Abkühlen kryst. zuerst das Doppelsulfat, sodann das Doppelchlorid (Vogel, J. pr. **2**. 194). Durch Uebersättigen von $CuCl_2$ mit NH_3, Eindampfen des Filtr. und Krystallisation (Cap und Henry, J. Ph. **23**. 617); die Reaktion verläuft nach: $2CuCl_2 + 4NH_3 + H_2O = CuCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3.CuO$. Die Verbindung $2NH_3.CuO$ zerfällt beim Erwärmen unter Entweichen von NH_3 (Thompson).

Blaue, auch grünblaue Kryst., als Pulver hellblau (Cap und Henry l. c.); rein lichtblau (Heumann, Rep. **37**. 304); zeisiggrün, luftbeständig (Vogel l. c.); tetragonal (Mitscherlich; auch Lehmann, Z. Kryst. **8**. 437, 451), isomorph mit dem K-Salz (Rammelsberg, P. A. **94**. 507); rhombische, durch Abstumpfung der Ecken hexagonal erscheinende Tafeln (Heumann l. c.); verhält sich bezüglich der Krystallisation wie das K-Salz; aus derselben Lsg. bilden sich rhombische und quadratische Kryst., letztere bei dem NH_4-Salz noch leichter als beim K-Salz (Wyrouboff, J. **1887**. 538). Messungen von Kryst. siehe bei Kopp (Krystallogr.

1853. 160); über Brechungsverhältnisse Sénarmont (A. ch. [3] **33.** 391), thermisches Verhalten Lang (A. W. 54. 2. Abth. 163). **SG.** 1,963 (Schiff), 1,977 (Kopp), 1,963 (Wyrouboff). Bei 110 bis 120° entweicht alles H_2O ohne Zersetzung des Salzes (Temme, Z. ges. Naturw. **10.** 38); es entweicht dabei auch NH_4Cl (Graham l. c.); wird unter H_2O-Verlust grünlich, durch H_2O-Aufnahme wieder blau; in höherer T. schmelzbar; zersetzt sich dabei unter Entweichen von HCl, NH_4Cl und etwas Cu_2Cl_2. Llösl. in H_2O (Heumann); die Gefrierpunktserniedrigung von Lsgn. mit 6,3 bis 28,7 g Salz auf 100 g H_2O ist nur unter der Annahme, dass die Lsg. das Salz $CuCl_2.2NH_4Cl.4H_2O$ enthalte, der Menge gelösten Salzes proportional; sie beträgt für je 1 g dieses Salzes 0,373° (Rüdorff, P. A. **116.** 64). Lösl. auch in Alk., besonders in der Wärme (Cap und Henry; Heumann).

Möglicherweise existirt das Salz auch mit 1 Mol. H_2O (Cap und Henry) und mit 4 Mol. H_2O (Heumann).

$CuCl_2.LiCl.2,5H_2O$. Beim Eingiessen einer konz. Lsg. von LiCl in konz. Lsg. von $CuCl_2$ scheidet sich zunächst kryst. $CuCl_2.2H_2O$ ab, das sich auf dem Wasserbade löst, wobei die Flüss. eine rothbraune Färbung annimmt; aus dieser Lsg. bilden sich nach einiger Zeit durchsichtige, granatrothe Kryst. von der angegebenen Zusammensetzung. Wurde von Meyerhoffer (M. **13.** 716) früher für $CuCl_2.LiCl$ gehalten; nach neueren Untersuchungen soll es aber $2H_2O$ enthalten; es bildet sich nur bei grossem Ueberschuss von LiCl und enthält der granatrothen Farbe entsprechend das H_2O wohl an LiCl, nicht an $CuCl_2$ gebunden. An feuchter Luft zersetzlich; wird durch H_2O in seine Komponenten gespalten; schmilzt bei 130° zu einer fast schwarzen Flüss., in höherer T. entweicht H_2O, dann Cl (Chassevant, C. r. **113.** 646).

$CuCl_2.CdCl_2.4H_2O$ entsteht durch freiwilliges Verdunsten, nicht Abdampfen, einer keine freie Säure enthaltenden Lsg. gleicher Mol. der Komponenten; feine, glänzende, grüne Nadeln, die beim Trocknen über CaO blau werden; luftbeständig, verwittert neben $CaCl_2$; wird durch Erhitzen unter H_2O-Abgabe braun, schmilzt in höherer T. zu einer dunkelbraunen Flüss., die zu einer graubraunen, krystallin. Masse erstarrt (v. Hauer, A. W. **17.** 2. Abth. 331).

$CuCl_2 + Cu_2Cl_2$ entsteht durch Erhitzen von wasserfreiem $CuCl_2$ bis zur beginnenden Rothglut (Vogel); durch Einwirkung von Luft auf Cu_2Cl_2; durch Mischen von $CuCl_2$ mit Cu_2Cl_2; durch Schütteln von Lsg. von $CuCl_2$ mit etwas metallischem Cu entstehen dunkelbraune, die beiden Chloride enthaltende Lsgn. (Proust).

$CuCl_2 + Cu_2Cl_2 + NaCl$ ist in fester Form nicht darstellbar; beim Erkalten einer kochend bereiteten Lsg. von $1CuCl_2$ und $1Cu_2Cl_2$ in 2NaCl scheidet sich beim Erkalten reichlich Cu_2Cl_2 ab; durch Zusatz von gleichen Vol. Alk. und Ae. scheidet sich ein braunes Oel ab, das $2CuCl_2$, $1Cu_2Cl_2$ und 6NaCl enthält; bei mehr NaCl enthält es 10 Mol. desselben (Sievert, Z. ges. Naturw. **26.** 486).

Kupferhypochlorit $Cu(ClO)_2.CuCl_2$ existirt nur in Lsg., wird durch Lösen von $Cu(OH)_2$ in wässeriger Lsg. von HClO (Balard); durch Lösen von CuO in Cl-Wasser (Chenevix) erhalten; die ges. Lsg. ent-

hält auf 1 CuO 2Cl (Grouvelle). Entwickelt bei der Dest. HClO, wahrscheinlich auch O unter Abscheidung eines grünen Oxychlorides (Balard); die konz. Lsg. entfärbt selbst nach ¼stündigem Kochen noch Indigo (Grouvelle).

Kupferchlorat $Cu(ClO_3)_2.6H_2O$ entsteht durch Lösen von CuO in wässeriger $HClO_3$ (Vauquelain); durch Doppelzersetzung von $CuSO_4$ mit $Ba(ClO_3)_2$ (Wächter, J. pr. 30. 321). Schöne, grüne, an der Luft zerfliessliche Kryst., die sauer reagiren (Vauquelain); beim Eindampfen im Vakuum wird die Lsg. dunkelgrün, dickflüss., erstarrt in der Kälte krystallin., nur selten bilden sich deutliche Kryst., wahrscheinlich reguläre Octaëder (Wächter). Die Neutralisationswärme für $(CuO, 2HClO^3 Aq) = 15910$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Schmilzt bei 65°, zersetzt sich in wenig höherer T.; das unzersetzte, geschmolzene Salz erstarrt erst bei 20°; bei 100° tritt Entwickelung von Gasblasen ein, von denen jede schwach detonirt; sehr llösl. in H_2O, llösl. in Alk. (Wächter). Durch Natriumamalgam nicht, durch Zn allein theilweise, durch Zn und H_2SO_4 vollständig zu $CuCl_2$ reduzirbar; die durch Zn allein bewirkte Reduktion wächst mit der T., auch bei Zusatz von $CuSO_4$ (Tommasi, Mon. scient. [3] 8. 829).

Bei vorsichtigem Erhitzen entsteht ein in H_2O unlösl. grüner Körper, der über 200° weitere Zersetzung erleidet; lösl. in verd. Säuren, gibt keine Cl-Reaktion, entwickelt mit HCl Cl, beim starken Erhitzen H_2O, Cl und O (Wächter), ist vielleicht ein basisches Salz. $KClO_3$ gibt in kochender Lsg. mit Kupferacetat einen grünen, beim Auswaschen missfarbig werdenden Niederschlag, der bald in CuO übergeht (Casselmann, Fr. 4. 42).

Kupferperchlorat entsteht durch Lösen von CuO in wässeriger Lsg. von $HClO_4$ und Verdunsten der Flüss.; grosse, blaue, sauer reagirende, zerfliessliche Kryst.; auch lösl. in Alk.; mit der Lsg. getränktes Papier verpufft nach dem Trocknen auf glühenden Kohlen (Serullas, A. ch. 46. 306).

Kupfer und Brom.

Kupferbromür.

Cu_2Br_2; MG. 285,98; 100 Thle. enthalten 44,20 Cu, 55,80 Br.

Bildung und Darstellung. Durch Einwirkung von Br-Dampf auf Cu in dunkler Glühhitze unter lebhafter Feuererscheinung (Berthemot, A. ch. 44. 385; Löwig); von in KBr gelöstem Br, von Lsg. von $CuBr_2$, von Fe_2Br_6 auf Cu (Renault, C. r. 59. 319); durch Glühen von $CuBr_2$ (Rammelsberg, P. A. 55. 246); durch Erhitzen einer verd. H_2SO_4-haltigen Lsg. von 0,5 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. KBr mit Cu-Spähnen bis zur nahezu vollständigen Entfärbung (Sandmeyer, B. 1883. 1633, 2650); durch Reduktion einer Lsg. von 1 Thl. $CuSO_4 + 5H_2O$

und 4 Thln. NaBr oder KBr mit 1 Thl. Cu in Siedehitze und Eingiessen der entfärbten Flüss. in 15 bis 20 Thle. H_2O, das mit 1 bis 2 Thln. Essigsäure versetzt ist, und Auswaschen des Niederschlages mit essigsäurehaltigem H_2O (Denigès, C. r. **108.** 567).

Eigenschaften. Geschmolzen graubraune (Löwig), grünbraune, auf dem Bruche krystallin. Masse, in dünnen Stücken durchscheinend (Berthemot l. c.). Färbt sich im Sonnenlichte, viel weniger im diffusen, deutlich blau (Renault l. c.). SG. 4,72. Schmilzt in Rothglut (Löwig); bei 504° (Carnelley und Williams, Soc. **37.** 125). Im geschlossenen Gefässe nicht, an der Luft schwierig flüchtig (Löwig); zersetzt sich bei Luftabschluss selbst in hoher T. nicht, gibt beim Glühen an der Luft CuO (Berthemot l. c.). Die Bildungswärme für 1 Aeq. $Cu_2 + Br_2 = 30000$ cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667); für $(Cu^2,Br^2) = 49970$ cal., für $(Cu^2O,2HBr) = 60640$ cal., für $(Cu^2O,2HBr Aq) = 20760$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 320); die Verdrängungswärme bei Bildung aus Cu_2J_2 für 1 Aeq. = 7300 cal. (Berthelot l. c.). Unlösl. in H_2O; lösl. in wässeriger HCl, HBr, NH_3, NaCl, $Na_2S_2O_3$; wird durch kochende H_2SO_4, auch durch Essigsäure nicht zersetzt (Berthemot); am Lichte blau gewordenes Cu_2Br_2 ist in NaCl und $Na_2S_2O_3$ schwerlösl. (Renault l. c.).

Kupferbromürbromwasserstoff entsteht durch Lösen von Cu_2Br_2 in konz. wässeriger HBr. Aus der farblosen Lsg. fällt H_2O Cu_2Br_2, $FeSO_4$ Cu nach: $Cu_2Br_2 + 3FeSO_4 = 2Cu + FeBr_2 + Fe_2(SO_4)_3$; die Lsg. selbst scheidet aus $HgBr_2$ Hg_2Br_2, aus $AuCl_3$ und $AuBr_3$ Au ab (Löwig).

Kupferbromid.

$CuBr_2$; MG. 222,70; 100 Thle. enthalten 28,37 Cu, 71,63 Br.

Bildung und Darstellung. Durch Lösen von CuO in HBr, Abdampfen der Lsg. und Schmelzen des Rückstandes (Löwig); durch Verdunsten im Vakuum über H_2SO_4 schwarze, dem J ähnliche, wasserfreie Kryst. (Rammelsberg, P. A. **55.** 246); sonst schwarze, graphitähnliche Masse (Berthemot, A. ch. **44.** 385). Entwickelt unter Rothglut die Hälfte des Br unter Hinterlassung von Cu_2Br_2 (Rammelsberg l. c.); nach Carnelley und Williams (Soc. **37.** 126) soll Sied. zwischen 861 und 954° liegen. Die Bildungswärme für $(Cu,Br^2) = 32580$, für $(Cu^2Br^2,Br^2) = 15190$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 320); die Verdrängungswärme bei der Bildung von $CuCl_2$ aus $CuBr_2$ für 1 Aeq. 3400 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667). Zerfliesslich; in H_2O mit smaragdgrüner Farbe lösl. Die Lsgn. von $CuBr_2$ in H_2O, von CuO in HBr, von Cu in einem Gemenge von HBr und HNO_3 geben beim Abdampfen unter Braunfärbung rektanguläre Säulen, auch grüngelbe Nadeln (Berthemot l. c.); zerfliesslich, in H_2O llösl., in mässig hoher T. schmelzend und unter H_2O-Abgabe in $CuBr_2$ übergehend; die grüne, wasserhaltiges Salz enthaltende Lsg. wird beim Abdampfen, durch H_2SO_4, auch durch H_2O-entziehende Salze braun

(Löwig); die beim Verdünnen einer konz. Lsg. mit H_2O eintretende Farbenänderung ist mit beträchtlicher Wärmeentwickelung verbunden (Hartley, Ch. N. 29. 148).

Kupferoxybromid $CuBr_2.3CuO.3H_2O$ entsteht bei Einwirkung von H_2O auf festes, schwach basisches $CuBr_2$ (Richards, Proc. Am. Ac. of Arts and Sciences 25; Ch. N. 63. 75); aus wässeriger Lsg. von $CuBr_2$ mit etwas NH_3 (Löwig); beim Sättigen einer Lsg. von KBr mit Cu_2Br_2 in der Wärme und Stehenlassen an der Luft (Brun, C. r. 109. 66). Vielleicht auch bei Einwirkung von Bromwasser auf CuO (Balard, J. pr. 4. 179).

Tiefgrüne, anscheinend quadratische Kryst. (Brun l. c.); smaragdgrüne, vielleicht trikline Kryst.; denen des Atakamit sehr ähnlich (Richards l. c.); blassgrünes Pulver (Löwig). Unlösl. in H_2O (Brun, Richards); auch in Lsgn. von $CuBr_2$ (Richards); llösl. in verd. Säuren und NH_3 (Brun). Bei 210 bis 215° entweicht alles H_2O, auch etwas $CuBr_2$; bei 240 bis 250° erfolgt Zersetzung (Brun). Die von Balard erhaltene Verbindung ist olivengrün, entwickelt aus NH_3 freien N, wird durch CO_2 und andere Säuren zersetzt, entwickelt über 100° O, Br und H_2O, enthält vielleicht $Cu(BrO)_2$.

Kupferbromiddoppelsalze. $\mathbf{CuBr_2.2NHBr_4.2H_2O}$ entsteht durch Behandeln von Cu mit Bromwasser und Zusatz der berechneten Menge von NH_4Br als smaragdgrüne, anscheinend orthorhombische Kryst. (de Koninck, Z. ang. Ch. 1888. 507).

$\mathbf{CuBr_2 + Cu_2Br_2}$. Die Lsg. von $CuBr_2$ verliert beim Abdampfen Br, wird braun, scheidet auf Zusatz von H_2O Cu_2Br_2 ab, färbt sich dabei wieder grün (Löwig).

Kupferbromat $Cu(BrO_3)_2.6H_2O$ entsteht durch Lösen von $CuCO_3$ in wässeriger Lsg. von $HBrO_3$. Undeutliche, blaugrüne Kryst. (Rammelsberg, P. A. 52. 92); die Flächen zumeist krumm, die Kanten abgerundet; SG. 2,583 (Topsoë, Gmelin-Kraut 3. 639). Verwittert nicht an der Luft, aber im Vakuum über H_2SO_4 und gibt ein grünweisses Pulver; verliert bei 180° unter beginnender Dunkelfärbung die Hauptmenge H_2O, bei 200° alles H_2O und etwas Br, gibt beim Glühen CuO und $CuBr_2,3CuO$ (Rammelsberg l. c.).

$\mathbf{6CuO.Br_2O_5.10H_2O}$ entsteht bei der Fällung des vorigen mit ungenügendem NH_3; hellblauer Niederschlag, der bei 200° unter H_2O-Verlust graugrün wird (Rammelsberg, P. A. 55. 78).

Kupfer und Jod.

Kupferjodür.

Cu_2J_2; MG. 379,44; 100 Thle. enthalten 33,30 Cu, 66,70 J.

Bildung und Darstellung. Beim Erhitzen von fein vertheiltem Cu mit J. Bei Einwirkung von J-Dämpfen oder J-Lsg. auf Cu (Renault, C. r. 59. 319). Beim Erwärmen von Cu mit konz. HJ

(Rose, P. A. 4. 110); Bildung erfolgt, sobald in HJ freies J vorhanden; das Cu_2J_2 ist dann pulverförmig; wird die Ausscheidung von J. durch eine Spur H_2S verlangsamt, so entstehen wohlausgebildete Tetraëder (Meusel, B. **1870.** 123). Durch Fällung von in HCl gelöstem Cu_2Cl_2 mit KJ (Sarphati); bei Ueberschuss von HCl bleibt etwas Cu_2J_2 gelöst, bei zu wenig fällt etwas Cu_2Cl_2 mit aus (Buchner, Rep. **78.** 8). Durch Zersetzung von Cu_2S, Kupferglanz, mit HJ entstehen grössere grünlichgelbe Tetraëder, bisweilen mit Kombinationsflächen (Meusel l. c.). Durch Fällung eines CuO-Salzes mit KJ unter Freiwerden der Hälfte des J nach: $2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2$; der Niederschlag ist mit Alk. zu waschen (Berthemot, J. Ph. **14.** 614). Durch Fällung einer mit SO_2 versetzten Lsg. von $CuSO_4$ mit KJ nach: $2CuSO_4 + 2KJ + SO_2 + 2H_2O = Cu_2J_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (Duflos, A. **39.** 253). Aus $HgJ_2.2KJ$ fällt durch $CuSO_4$ und SO_2 in warmer Lsg. ein bei 40° rother, bei 70° schwarzer Niederschlag, der keine Verbindung von Cu_2J_2 und HgJ_2, sondern nur ein Gemenge beider Jodüre ist (Meusel l. c.); derselbe ist eine Verbindung (Willm und Caventou, Bl. [2] **13.** 194, 220); derselbe Körper entsteht auch beim Schütteln von J-haltigem Cu_2J_2 (siehe Hyperjodid) mit Hg und Krystallisation der Lsg. durch Verdunsten (Jörgensen, J. pr. [2] **2.** 347). Durch Fällung von $CuSO_4$ mit KJ bei Gegenwart von $FeSO_4$ nach: $2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 2KJ = Cu_2J_2 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$ (Soubeiran, J. Ph. **13.** 427). Auf galvanischem Wege werden Kryst., und zwar Octaëder, erhalten (Becquerel l. c.). Wird in Peru im Grossen aus den Salpeter-Mutterlaugen dargestellt und kann zur Darstellung von KJ benutzt werden (Langbein, B. **1874.** 765).

Eigenschaften. Weisses (Rose), meistens etwas bräunlichweisses Pulver; gegen Licht weniger empfindlich als Cu_2Cl_2 und Cu_2Br_2 (Renault l. c.). SG. 4,41 (Schiff). Beim Erhitzen gibt das lufttrockene Salz ungefähr $1H_2O$ ab; schmilzt in Glühhitze, erstarrt zu einer braunen, zu grünlichem Pulver zerreiblichen Masse (Soubeiran l. c.). Sied. zwischen 759 und 772° (Carnelley und Williams, Soc. **37.** 126). Die Bildungswärme für 1 Aeq. $(Cu^2 + J^2) = 16900$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **20.** 504); früher (C. r. **86,** **87**) = 21900 cal. gefunden; für $(Cu^2, J^2) = 32520$ cal., für $(Cu^2O, 2HJ) = 72150$ cal., für $(Cu^2O, 2HJAq) = 33730$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 320). Unlösl. in NaCl, NH_4Cl, KBr, Na_2SO_3, KNO_3; lösl. in HCl, $Na_2S_2O_3$, H_2SO_4, NH_3, HNO_3, KCN. H in Glühhitze zersetzt es unvollständig (Rose l. c.); H_2SO_4 in $CuSO_4$, SO_2 und J (Soubeiran l. c.); HNO_3 in $Cu(NO_3)_2$, NO und J (Soubeiran). Beim Kochen mit Sn und H_2O entstehen Cu und SnJ_2 (Berthemot l. c.). Alkalien und Alkalikarbonate zersetzen es in Cu_2O unter Bildung von Jodid, CO_2 wird frei (Berthemot); die Karbonate der alkalischen Erden, auch $Al_2(OH)_6$ wirken nicht ein (Berthemot). Zn und H_2O zersetzen es wie Sn (Berthemot); die Zersetzung ist vollständig (Jörgensen l. c.); ebenso die durch Fe. Durch Glühen mit MnO_2 entstehen CuO und J (Soubeiran l. c.).

Kupferjodürjodkalium entsteht durch galvanische Zersetzung von $CuSO_4$ und KJ (vergl. Cu_2Cl_2 und NaCl) als weisse, unter Abscheidung von Cu_2J_2 zersetzliche Nadeln (Becquerel, A. ch. **41.** 33).

Kupferjodürjodammonium $Cu_2J_2.2NH_4J.H_2O$ entsteht beim Kochen von 10 bis 15 g $Cu(OH)_2$ mit einer Lsg. von 100 g NH_4J in ca. 200 g H_2O und nach erfolgter Auflösung mit überschüssigen Cu-Spähnen. Die auf drei Viertel des ursprünglichen Vol. eingedampfte farblose Lsg. scheidet lange, weisse Nadeln des Salzes ab; in der Mutterlauge einige Tage haltbar, weiterhin sich bräunend, an der Luft unter Verlust von NH_3 und NH_4J zersetzlich. H_2O, Alk. scheiden Cu_2J_2 ab (Saglier, C. r. **104**. 1440).

Verbindungen mit $(NH_4)_2S_2O_3$. Durch Lösen von Cu_2J_2 in alkalischen Lsgn. von $(NH_4)_2S_2O_3$ sind folgende krystallin. Verbindungen darstellbar:

$Cu_2J_2.2NH_4J.8(NH_4)_2S_2O_3$;

$4Cu_2J_2.Cu_2S_2O_3.7(NH_4)_2S_2O_3.4H_2O$ und

$Cu_2J_2.(NH_4)_2S_2O_3.H_2O$; auch ähnliche K- und Na-Verbindungen (Brun, C. r. **114**. 667).

Kupferjodid (vielleicht Kupferhyperjodid) CuJ_2 scheint in Lsgn. existenzfähig. Beim Digeriren von Cu_2J_2 mit alkoholischer Lsg. von J bei ca. 30° werden erhebliche Mengen desselben gelöst; die Lsg. enthält ziemlich genau $1Cu_2J_2$ auf $9J_2$; durch Erwärmen wird Cu_2J_2 daraus ausgeschieden; die mit Alk. versetzte Cu-Lsg. wird nicht durch H_2O, wohl aber durch alkoholisches KJ gefällt; mit Hg geschüttelt scheidet sie Hg_2J_2 aus, das Filtr. enthält angeblich eine Verbindung von HgJ_2 und Cu_2J_2 (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347). Lsgn. von KJ geben mit $CuSO_4$ bei einem Gehalt von 1% KJ nach einigen Sekunden, von 0,33% nach ca. 10 Min., von 0,25% überhaupt keine Fällung von Cu_2J_2; aus der letzten scheidet sich nach einer Stunde J unter schwacher Gelbfärbung aus; konzentrirtere Lsgn., aus denen sich Cu_2J_2 und J ausgeschieden haben, werden auf Zusatz von hinreichend viel H_2O klar unter Verschwinden des Cu_2J_2 und des J. Eine konz. Lsg. von CuJ_2 wird erhalten durch Digeriren von überschüssigem Cu_2J_2 mit H_2O und J in der Wärme, bis alles J gelöst, und Zusatz von so viel H_2O, dass Stärkekleister nicht mehr gebläut wird; die filtr. Flüss. reagirt sehr schwach sauer, wird beim Kochen nicht verändert, verliert aber beim Eindampfen J; $AgNO_3$ bringt nur Opalisiren hervor, nach mehreren Stunden entsteht ein gelatinöser, auf Zusatz von NH_3 oder HNO_3 sofort flockiger Niederschlag; die Lsg. zeigt die Reaktionen der CuO-Salze: Stärkelsg. wird erst auf Zusatz von $FeSO_4$ oder selbst nur Spuren von H_2O_2 gebläut (Traube, B. **1884**. 1064). Durch Digestion von Cu_2J_2 mit H_2O und J im gut verschlossenen Gefässe durch einige Minuten bei 80° können nur Lsgn. mit bis 0,82 g Gehalt pro 100 ccm, konzentrirtere dagegen nicht erhalten werden (Carneggie, Ch. N. 59. 57).

Nach Guyard (Mon. scient. [3] **13**. 1011) soll aus einer blauen ammoniakalischen Lsg. von CuO-Salzen mit $KJ.J_2$ nach wenigen Minuten eine granatrothe, krystallinische Verbindung von CuJ_2 und Jodstickstoff, $N_2H_4J_2$, entstehen, die trocken sehr beständig, durch Waschen mit H_2O zersetzlich, durch NH_3-Lsg. in eine blaue CuJ_2-Lsg. und zurückbleibenden $N_2H_4J_2$, durch gelindes Erhitzen in $Cu_2J_2.J$ und die Zersetzungsprodukte des Jodstickstoffs gespalten wird.

Kupferjodat $3Cu(JO_3)_2.2H_2O$ entsteht durch Kochen des Hydroxyds $3CuO.H_2O$ mit Lsg. von HJO_3. Grünlichgraues Pulver (Millon, A. ch. [3] 9. 400).

$Cu(JO_3)_2.H_2O$ entsteht durch Fällen von $CuSO_4$ mit HJO_3 oder $NaJO_3$ nach längerem Stehen als weisser Niederschlag (Pleischl); die Fällung erfolgt nur bei grosser Konzentration; der Niederschlag ist blaugrün (Rammelsberg, P. A. **44**. 569). Durch Lösen von frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ (Rammelsberg), von $CuCO_3$ (Millon) in verd. Lsg. von HJO_3, oder durch Eingiessen der Lsgn. von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ in die Lsg. von HJO_3; der sehr voluminöse, blassbläuliche Niederschlag löst sich beim Umrühren, durch ruhiges Absetzen oder Erwärmen wird er körnig, dunkler, unlösl. (Millon). Hellblau, körnig; verliert sein H_2O bei 240°; entwickelt in höherer T. J und O unter Zurücklassung von CuO; in HCl lösl. unter Entwickelung von Cl; NH_3 fällt daraus Jodstickstoff; lösl. in 302 Thln. H_2O von 15°, 154 Thln. von 100°; llösl. mit dunkelblauer Farbe in NH_3 (Millon).

$6CuO.3J_2O_5.2H_2O$ wird durch Uebergiessen von geglühtem CuO mit Lsg. von HJO_3 ohne sichtbare Veränderung des CuO erhalten; geht durch Kochen mit HJO_3 in $3Cu(JO_3)_2.2H_2O$ über (Millon l. c.).

Kupferperjodat $2CuO.J_2O_7.6H_2O$ entsteht durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in HJO_4; zuerst scheidet sich $5CuO.J_2O_7.5H_2O$ ab, zuletzt beim freiwilligen Verdunsten obiges Salz. Dunkelgrüne Krystallaggregate, durch H_2O anscheinend zersetzlich; darin unlösl. (Rammelsberg, P. A. **134**. 519).

$4CuO.J_2O_7.H_2O$ wird durch Vermischen von $CuSO_4$ mit normalem $NaJO_4$ erhalten (Langlois, A. ch. [3] **34**. 257); ebenso aus $Cu(NO_3)_2$ (Benckiser, A. **17**. 260). Aus verd. Lsgn. entsteht kein Niederschlag. Wird erhalten durch Eindampfen von verd. Lsg. von $NaJO_4$ mit $CuSO_4$-Lsg. zur Trockne und Ausziehen mit H_2O oder beim Erwärmen von trockenem $NaJO_4$ mit Lsg. von $CuSO_4$ (Lautsch, J. pr. **100**. 85); aus $CuCO_3$ und HJO_4 in mässigem Ueberschuss (Langlois l. c.). Zeisiggrün (Benckiser), krystallin. (Lautsch), wird beim Erwärmen gelblich; lösl. in verd. HNO_3 (Benckiser).

$4CuO.J_2O_7.7H_2O$. Aus $Cu(NO_3)_2$ und normalem $NaJO_4$ scheidet sich zuerst das vorige Salz, aus dem blauen, sauren Filtr. mikroskopishe dunkelgrüne Kryst. von diesem Salze aus (Rammelsberg l. c.).

$5CuO.J_2O_7.5H_2O$ scheidet sich beim Eintragen von $CuCO_3$ in wässerige Lsg. von HJO_4 sofort als grünes Pulver ab; beim Lösen von $Cu(OH)_2$ in wässeriger Lsg. von HJO_4 scheidet es sich zuerst ab. Wird bei 200° unter H_2O-Verlust bräunlich, entwickelt, bei Luftabschluss erh., H_2O, O und etwas J (Rammelsberg l. c.).

Kupfer und Fluor.

Kupferfluorür Cu_2Fl_2 entsteht durch Einwirkung von überschüssiger wässeriger HFl auf $Cu_2(OH)_2$, Filtriren, Waschen mit Alk., Abpressen und Trocknen (Berzelius, P. A. **1**. 28); nach dieser Methode entsteht kein Cu_2Fl_2, sondern ein Gemenge von $CuFl_2$ und Cu (Mauro,

Z. angew. Ch. **2.** 25). Metallisches Cu löst sich so gut wie nicht in HFl (Berzelius l. c.). Nach Poulenc (C. r. **116.** 1446) entsteht es aus Cu_2Cl_2 durch gasförmigen HFl, auch bei der Dissociation von $CuFl_2$. Rother Niederschlag; schmilzt in höherer T., färbt sich dabei schwarz, wird beim Erkalten wieder scharlachroth. In trockenem Zustande luftbeständig, der feuchte Niederschlag verändert sich an der Luft unter Gelbfärbung nach: $2Cu_2Fl_2 + O = 2CuFl_2 + Cu_2O$ oder unter Grünfärbung nach: $2CuFl_2 + Cu_2O + O = 2CuFl_2.CuO$. Unlösl. in H_2O und HFl.; lösl. in konz. HCl mit schwarzer Farbe, durch H_2O daraus als weisses, dann rosenroth werdendes Pulver fällbar (Berzelius l. c.). Nach Poulenc (l. c.) ist geschmolzenes Cu_2Fl_2 eine krystallin., rubinrothe Masse; durch Verflüchtigen wird es als leichtes, dunkelrothes Pulver erhalten, das an der Luft unter Bildung von $CuFl_2$ blau wird; H_2O wirkt ebenso; siedende HCl löst es, die Lsg. wird durch viel H_2O nicht gefällt.

Kupferfluorid $CuFl_2$ entsteht durch Einwirkung von NH_4Fl auf das wasserhaltige Salz und Vertreiben des NH_4Fl bei 260° im CO_2-Strome, auch durch Einwirkung von HFl auf CuO oder wasserhaltiges $CuFl_2$ bei 400°. Amorphes, weisses Pulver; durch Erhitzen in einem Strome von HFl auf 500° geht es in eine durchscheinende, krystallin. Masse über; färbt sich an der Luft durch Aufnahme von H_2O grünblau; llösl. in HCl, HFl, HNO_3; beim Erhitzen auf 300° bei Luftzutritt geht es vollständig in CuO über (Poulenc l. c.).

$CuFl_2.2H_2O$ bildet sich beim Abdampfen der blauen Lsg. von CuO oder $CuCO_3$ in überschüssiger wässeriger HFl als kleine, hellblaue Kryst. (Scheele; Gay-Lussac und Thénard; Berzelius). Bei Ueberschuss von $CuCO_3$ entsteht $CuFl_2.CuO.H_2O$. Durch Zusatz von Alkali zur Lsg. von $CuCO_3$ in wässeriger HFl als hellblauer, krystallin. Niederschlag (Balbiano, G. **14.** 74). In kaltem H_2O wlösl., geht durch heisses H_2O in $CuFl_2.CuO.H_2O$ über; ebenso beim Aufbewahren unter Entwickelung von HFl (Balbiano l. c.). Absorbirt NH_3 unter Bildung von sehr unbeständigem $Cu(OH)Fl.2NH_3$ (Balbiano), vereinigt sich mit Fluoralkalien zu schwach gefärbten Doppelsalzen (Berzelius; Unverdorben, N. Tr. **9.** 1, 34).

Kupferoxyfluorid $CuFl_2.CuO.H_2O$ entsteht durch Digeriren von überschüssigem $CuCO_3$ mit wässeriger HFl; durch Zersetzung von $CuFl_2.2H_2O$ mit heissem H_2O (Berzelius l. c.); durch Zersetzung von $CuSO_4$ mit KFl nach: $2CuSO_4 + 2KFl + H_2O = Cu(OH)Fl + CuK_2(SO_4)_2 + HFl$; auch aus $CuCl_2$ mit KFl (Balbiano l. c.). Blassgrünes, in H_2O unlösl. Pulver (Berzelius l. c.), völlig amorphes, hellgrünes Pulver, das beim Glühen unter Entwickelung von HFl in CuO übergeht (Balbiano l. c.). Absorbirt NH_3 unter Bildung von sehr unbeständigem, dunkelblauem $Cu(OH)Fl.2NH_3$ (Balbiano).

$CuFl_2.2KFl$, blass blaugrüne, körnige, in H_2O lösl. Kryst.

Kupfer und Schwefel.

Kupfersulfür.

Cu_2S; MG. 158,34; 100 Thle. enthalten 79,80 Cu, 20,20 S.

Vorkommen. Natürlich als Kupferglanz.

Bildung und Darstellung. Durch direkte Vereinigung der Elemente: beim Zusammenreiben von aus $CuCO_3$ mit H reduzirtem Cu und über H_2SO_4 getrockneter Schwefelmilch im Verhältniss von 2 zu 1 At.; sobald das Gemenge homogen, erfolgt auch bei Vermeidung jeder T.-Erhöhung durch den Druck unter bis zum Glühen sich steigernder Erhitzung Vereinigung; bei geringen Abweichungen von den genauen Mengen erfolgt die Vereinigung nicht, auch nicht beim Reiben in erw. Reibschale; bei 20 bis 25° tritt Vereinigung ein, wenn die beiden Elemente selbst nicht getrocknet sind; bei längerem Reiben reagiren auch Schwefelblumen (Winkelblech, A. 21. 34). Durch Zusammenpressen eines Gemenges von Cu und S bei 7000 Atm. erfolgt bei einmaligem Pressen Vereinigung von 14,09 %, bei zweimaligem von 28,20 %, bei viermaligem von 40,08 %, bei sechsmaligem von 56,89 % (Spring, Bl. [2] 41. 492). Dünnes Cu-Blech verbrennt in S-Dampf unter lebhafter Feuererscheinung; 8 Thle. Kupferfeile vereinigen sich mit 3 Thln. gepulvertem S beim Erhitzen unter Feuererscheinung; kompaktes Cu der Wirkung von S-Dämpfen ausgesetzt, überzieht sich mit einer Schale von Cu_2S, aus der sich das unveränderte Cu wie aus einem Futteral herausziehen lässt (Warren, Ch. N. 57. 95). Beim Glühen von CuO mit S (Proust), von Cu_2O, CuO, CuS, CuO-Salzen mit S gemischt im H-Strome (Rose, P. A. 110. 120; Buchner, A. 80. 363); trockenes $CuSO_4$ gibt im Kohlentiegel zum Weissglühen erh. Cu_2S mit etwas Cu (Berthier, A. ch. 22. 236). Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Cu neben SO_2 (Maumené, A. ch. [3] 18. 312); dabei entsteht, so lange Metall vorhanden, ausser SO_2 und $CuSO_4$ nur Cu_2S, das zuerst braun, dann schwarz aussieht; wenn alles Metall gelöst, erfolgt Einwirkung von H_2SO_4 auf Cu_2S (Kliche, A. P. 228. 374); darüber siehe bei Eigenschaften. Durch Einwirkung von K_2S auf ein gelöstes CuO-Salz bei Gegenwart von überschüssigem Na_2CO_3 bei ca. 200°; Produkt amorph (Sénarmont, A. ch. [3] 32. 166). Kryst. Cu_2S entsteht beim Zusammenschmelzen grosser Mengen von Cu und S (Mitscherlich, P. A. 28. 157); durch Einwirkung von $(NH_4)SCN$ auf Cu_2Cl_2 in höherer T., indem das $(NH_4)SCN$ bei 180° $CS(NH_2)_2$ Sulfoharnstoff, dieser selbst in etwas höherer T. H_2S, CO_2 und NH_3 gibt (Weinschenk, Z. Kryst. 17. 486); in hoher T. aus dampfförmigem $CuCl_2$ und H_2S (Durocher, C. r. 32. 823). Die Bildung des natürlichen Cu_2S muss nicht durch Reduktion von Cu_2SO_4 durch organische Körper erfolgt sein, ist vielmehr auf die Bildung von H_2S neben H_2SO_4, $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ bei der Einwirkung von H_2O auf Kiese bei 120° und unter Druck zurückzuführen (Burghardt, Ch. N. 37. 49).

Eigenschaften. Natürliches Cu_2S kryst. rhombisch, künstliches in regulären Kryst. (Mitscherlich l. c.; Gurlt, Künstl. Mineralien. Freiberg **1857**. 25). Bleigrau, auch blau oder grün angelaufen. SG. des natürlichen 5,5 bis 5,8; 5,731 (Schröder, J. Min. **1875**. 475); des künstlichen 5,9775 (Karsten). Leichter schmelzbar als Cu. Nichtleiter der Elektrizität (Hittorff, P. A. **84**. 7). Ueber thermoelektrisches Verhalten siehe Becquerel (C. r. **60**. 313); seine Stellung in der Spannungsreihe ist von FeS als + Ende gegen Graphit als — Ende gehend unmittelbar nach PbS als Bleiglanz (Skey, Ch. N. **23**. 255). Die Bildungswärme für $(Cu^2, S) = 20270$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 320); für $(Cu^2O, H^2S\,Aq) = 38530$ cal. (Thomsen, J. pr. [2] **19**. 1).

Zersetzt sich beim Glühen unter Luftabschluss in Cu und CuS (Hittorff l. c.), wird angeblich nicht verändert. H wirkt bei Glühhitze nicht ein (Rose l. c.; auch Donath und Schweder, D. **236**. 327). An der Luft erh. verbrennt es zu CuO, $CuSO_4$ und SO_2. Wasserdampf ist in Rothglut fast ohne Wirkung; in Rothglut entstehen Cu, H und S (Regnault, A. ch. **62**. 378). Cl zersetzt in höherer T. sehr langsam (Rose, P. A. **42**. 540). HCl löst in Siedehitze schwierig unter Bildung von Cu_2Cl_2 und HCl. Polysulfurete von K und NH_4 lösen zu $Cu_2K_2S_7$ und $Cu_2(NH_4)_2S_7$; Na_2S_5 nimmt dunkelbraune Färbung an, bildet jedoch kein Salz (Priwoznik, B. **1873**. 1291). Konz. H_2SO_4 zersetzt nach: $Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (Pickering, Soc. **33**. 112). Die Wirkung geht noch weiter nach: $CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + S + SO_2 + 2H_2O$ (Kliche l. c.). HNO_3 löst in der Kälte die Hälfte des Cu als $Cu(NO_3)_2$ unter Hinterlassung von CuS, in der Wärme vollständig unter Abscheidung von S. PH_3 zersetzt in Glühhitze sehr langsam in Cu_6P_2 und H_2S (Rose l. c.). C, auch CO verändern es fast nicht (Donath und Schweder l. c.); beim Schmelzen von Cu_2S mit Kohle und Na_2CO_3 wird etwas Cu abgeschieden; bei 10 Thln. Cu_2S und 7 Thln. Na_2CO_3 die Hälfte, die andere Hälfte vereinigt sich mit dem gebildeten Na_2S; bei 1 Thl. Cu_2S und 4 Thln. Na_2CO_3 bei Weissglut im Kohlentiegel nahezu alles Cu (Berthier, A. ch. **33**. 160). NaOH und Na_2CO_3 scheiden beim Schmelzen etwas Cu ab; Karbonate allein wirken nicht. PbO wirkt beim Schmelzen nach: $Cu_2S + 3PbO = Cu_2O + SO_2 + 3Pb$ (Berthier, A. ch. 39. 246). CuO reagirt leicht nach: $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$ oder nach: $Cu_2S + 6CuO = 4Cu_2O + SO_2$; überschüssiges Cu_2S bleibt unverändert (Karsten, Schw. **66**. 401). $AgNO_3$ reagirt nach: $Cu_2S + 4AgNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + Ag_2S + Ag_2$ (Schneider, P. A. **152**. 471). Fe zersetzt unvollkommen unter Bildung von Fe-haltigem Cu, Cu-haltigem Fe und CuS (Karsten l. c.); es bildet sich $Cu_2 + FeS$ (Donath und Schweder l. c.). Fe_2O_3 wirkt fast nicht (Karsten), Ni ebenfalls nicht (Donath und Schweder).

Kupferoxysulfür $2Cu_2S.CuO$ entsteht bei der Darstellung von SO_2 aus Cu und H_2SO_4 neben Oxysulfiden; das sich ausscheidende schwarze Pulver ist, wenn ein Fünftel der SO_2 entwickelt ist, angeblich diese Verbindung (Maumené, A. ch. [3] **18**. 311); vergl. oben bei Eigenschaften des Cu_2S, auch bei Oxysulfid.

Verbindungen des Kupfersulfür mit Sulfiden. $2Cu_2S.P_2S$ bildet sich beim Glühen von $2Cu_2S.P_2S_3$ in der Retorte als leberbraunes Pulver (Berzelius, A. 46. 252).

$Cu_2S.P_2S$ entsteht beim Glühen von $CuS.P_2S$ in der Retorte unter Entwickelung von P_2S, dann einem S-reicheren Produkte, als leberbrauner Körper; färbt sich durch Reiben heller, zerfällt beim Glühen an der Luft in SO_2 und eine schwarze Masse; entsteht auch aus in NH_3 gelöstem Cu_2Cl_2 und P_2S (Berzelius l. c.).

$2Cu_2S.P_2S_3$ bildet sich durch Einwirkung von P_2S auf Kupferpolysulfid (vergl. dieses) unter starker Wärmeentwickelung; der Ueberschuss von P_2S_3 wird im H-Strome bei gelinder Wärme verjagt. Dunkelgelbes Pulver, gibt durch Erhitzen in der Retorte $2Cu_2S.P_2S$, ist an der Luft entzündlich und verbrennt mit schwacher P-Flamme (Berzelius l. c.).

$3Cu_2S.2As_2S_3$ kommt natürlich als Binnit vor, kryst. regulär. SG. 4,48. Metallglänzend, an frischen Bruchflächen schwarz (Uhrlaub, P. A. 94. 117; Stockar-Escher in Kenngott, Uebers. der Resultate min. Forsch. 1856/57. 174).

$3Cu_2S.As_2S_5$ findet sich natürlich als Enargit, kryst. rhombisch (Dauber, P. A. 92. 237). SG. 4,36 bis 4,45. Metallglänzend, grau bis eisenschwarz. Analysen siehe bei Plattner (P. A. 80. 383), Field (Sill. [2] 27. 52), Kobell (Münch. A.-B. 1. 161), Tailor (Proc. Acad. Philad. 1857. 168), Genth (Sill. [2] 23. 420), Luthe und Rammelsberg (Z. geol. Ges. 18. 241), Burton (Dana's Syst. 5. Aufl. 108).

$Cu_2S.Sb_2S_3$ findet sich natürlich als Kupferantimonglanz, Chalkostibit; kryst. rhombisch. SG. 4,75 bis 5,02. Metallglänzend, blei- bis eisengrau. Analysen bei Rose (P. A. 35. 357), Richter, B. H. Z. 1857. Nr. 27).

$3Cu_2S.Bi_2S_3$ kommt natürlich als Wittichenit vor; kryst. rhombisch, isomorph mit Bournonit (Breithaupt). SG. 4,3 bis 5,0. Stahlgrau bis zinnweiss. Analysen bei Klaproth (Beitr. 4. 91), Schenck (A. 91. 232), Tobler (l. c. 94. 207), Schneider (P. A. 93. 305, 472; 97. 476; 127. 302), Hilger (A. 125. 144).

$3Cu_2S.2Bi_2S_3$, natürlich als Klaprothit (Petersen, P. A. 130. 64).

$Cu_2S.Bi_2S_3$, natürlich als Kupferwismuthglanz, Emplektit, kryst. rhombisch (Weissbach, P. A. 128. 435). SG. 5,137 bis 5,263. Metallglänzend, grau bis zinnweiss. Analysen bei Schneider (P. A. 90. 166), Petersen (J. Min. 1869. 847). Bildet sich aus NH_3-haltiger Lsg. von Cu_2Cl_2 und $K_2S.Bi_2S_3$; nach dem Schmelzen und Erstarren lichtgrauweisse bis zinnweisse Masse, auch kleine Kryst. SG. 6,10 bei 15° (Schneider, J. pr. [2] 40. 564).

$4Cu_2S.K_2S$ bildet sich aus frisch gefälltem CuS bei mehrstündiger Einwirkung von K_2S-Lsg., bei Siedehitze fast augenblicklich, auch aus metallischem Cu durch Eintauchen in K_2S-Lsg.; im geschlossenen Gefässe hört die Bildung auf, sobald der in der Flüss. und der Flasche vorhandene O verbraucht ist, nachdem in erster Reaktion CuS und KOH entstehen. Feine, glänzende, grünlich schillernde Kryst., die bei Siedehitze entstehenden feinen Nädelchen bronzefarbig, metallglänzend. Die Wirkung des K_2S ist von einer kleinen Wärmeentwickelung begleitet,

herrührend von der Zersetzung von CuS in $Cu_2S + S$ (Ditte, C. r. 98. 1429).

Cu_2S und CaS. Beim Weissglühen von 10 Thln. trockenem $CuSO_4$ mit 5 Thln. kryst. Gyps im Kohlentiegel entsteht ein geschmolzenes, blasiges, bleigraues Doppelsulfid, dem Essigsäure unter Entwickelung von H_2S CaO entzieht (Berthier, A. ch. 22. 247).

Cu_2S und BaS. Beim Erhitzen von 10 Thln. geglühtem $CuSO_4$ und 5 Thln. $BaSO_4$ im Kohlentiegel bildet sich ein dichtes, sprödes, sehr blätteriges, bleigraues, einige Cu-Körner enthaltendes, schnell an der Luft verwitterndes Doppelsulfid (Berthier l. c.).

Cu_2S und MgS vereinigen sich durch Erhitzen von $CuSO_4$ und $MgSO_4$ im Kohlentiegel; die geschmolzene Masse enthält MgO (Berthier).

$9Cu_2S.2PbS$ wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Cu_2S mit 1 Thl. Bleiglanz in Weissglut im Kohlentiegel erhalten (Fournet).

$3Cu_2S.PbS$, natürlich als Alisonit, ist tief indigblau. SG. 6,1. Analyse bei Field (Sill. [2] **27.** 387).

$9Cu_2S.5PbS$ ist als blätteriges, bleigraues Hüttenprodukt beobachtet (Cotta, J. **1851.** 827).

$3Cu_2S.2PbS$ entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Thle. Cu_2S und Bleiglanz. Schwarze, strahlige Masse (Fournet). Beim Zusammenschmelzen von PbS mit selbst grossem Ueberschuss von Cu entsteht neben einer Cu-Pb-Legirung stets eine Verbindung von Cu_2S und PbS (Karsten).

$Cu_2S.Sb_2S_3.PbS$ kommt natürlich als Bournonit vor; rhombisch, Krystallformen bei Zirkel (A. W. **45.** 2. Abth. 431); metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz. SG. 5,7 bis 5,9. Analysen bei Rose (P. A. **15.** 573), Sinding (Rammelsberg's Hdw. 123), Rammelsberg (P. A. **77.** 253), Kuhlemann (Z. f. ges. Naturw. **8.** 500), Field (Soc. **14.** 158), Dufrénoy (A. Min. [3] **10.** 371). Hierher gehört auch der Wölchit von Schrötter (Z. Phys. Math. **8.** 284).

$Cu_2S.Bi_2S_3.PbS$, natürlich als Aikinit, Nadelerz, ist rhombisch, metallglänzend, schwärzlich bleigrau. SG. 6,1 bis 6,8. Analysen bei Frick (P. A. **31.** 529), Chapman (Phil. Mag. [3] **31.** 541), Hermann (J. pr. **75.** 452).

$Cu_2S.8Bi_2S_3.4PbS$, natürlich als Chiviatit, ist derb, metallglänzend, bleigrau. SG. 6,92. Analyse bei Rammelsberg (P. A. **88.** 320).

Kupfersulfid.

CuS; MG. 95,16; 100 Thle. enthalten 66,39 Cu, 33,61 S.

Vorkommen. Natürlich als Kupferindig oder Covellit (Covelli, A. ch. **35.** 105; auch Walchner, Schw. **49.** 158; v. Hauer, A. W. **12.** 2. Abth. 22); auf einer keltischen Bronzeaxt und als Ueberzug auf einem Stücke Cu vom Hallstädter Salzberg (v. Hochstetter, A. W. **79.** 2. Abth. 122); als Cantonit (Genth, Sill. [2] **23.** 417).

Bildung und Darstellung. Durch dreimaliges Pressen eines Gemenges von Cu und S unter 6500 Atm. (Spring, Bl. Ac. Belg. [3] **5.**

492); unter 7000 Atm. entstehen durch eine Pressung 8,49%, durch zwei 16,95%, durch vier 24,02%, durch sechs 34,60% CuS (Spring, Bl. [2] **41.** 492). Aus metallischem Cu und H_2SO_4 neben SO_2. Aus Cu_2S durch Einwirkung von kalter, konz. HNO_3 und Entfernen des gebildeten $Cu(NO_3)_2$ durch H_2O (Faraday, Soc. **21.** 183). Aus Cu_2S beim Erhitzen mit Schwefelblumen bis unter den Sied. des S (Hittorff, P. A. **84.** 11). Durch Einwirkung von Schwefelmilch auf mit SO_2 versetzte Lsgn. von $CuSO_4$, $CuCl_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$, schneller beim Kochen (Parkmann, Sill. [2] **33.** 328); durch Kochen von Kupferchlorid-, Sulfat-, Nitrat-Lsgn. mit S erfolgt die Bildung nicht wie bei den Ag-Salzen, was im ungleichen thermischen Verhalten begründet ist (Filhol und Senderens, C. r. **93.** 152). Durch Einleiten von H_2S-Gas in Lsgn. von CuO-Salzen. Auf Zusatz einer konz. Lsg. von Gummi arabicum geben solche Lsgn. keine Fällung (Lefort und Thibault, Pharm. J. Trans. [3] **13.** 301). Kryst. CuS entsteht bei der Einwirkung von $(NH_4)SCN$ auf $CuSO_4$ bei Tn. über 180° (Weinschenk, Z. Kryst. **17.** 486).

Eigenschaften. Natürliches CuS als Covellit ist selten kryst., gewöhnlich derb; hexagonale Tafeln (Weinschenk l. c.). SG. 4,59 bis 4,64; 4,611 bei 16° (v. Hochstetter; nach Versuchen von Berwerth l. c.); als Cantonit in Würfeln kryst. (Genth l. c.); halbmetallglänzend, indigblau, auch dunkler. Durch Fällung braunschwarze Flocken, die beim Trocknen grünschwarz werden; durch Schmelzen dunkelblaue Masse. Durch Fällung mit H_2S dargestelltes und im Vakuum getrocknetes CuS ist nicht schwarz, sondern schön dunkelgrün; schweisst beim Komprimiren unter 6500 Atm. zu Blöcken von tiefblauem metallischem Glanze zusammen (Spring, B. **1883.** 1142). SG. des bei 100° bei Luftabschluss getrockneten 4,1634 (Karsten). Die Bildungswärme für 1 Aeq. $(CuO + H^2S) = 15800$ cal. (Berthelot, C. r. **78.** 1175); für $(Cu, S) = 9760$ cal., für $(CuO, H^2S Aq) = 31760$ cal., für $(CuN^2O^6 Aq, H^2S Aq) = 16420$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320; J. pr. [2] **19.** 1).

Geht durch Glühen bei Luftabschluss, vollständig jedoch erst bei voller Rothglut in Cu_2S über (Hittorff l. c.; vergl. Cu_2S); H verwandelt es leicht in Cu_2S (Brunner, Inst. **1844.** 301); zuerst entsteht Cu_2S, bei über 600° auch Cu (Pickering, Soc. **39.** 401); wird an feuchter Luft zu $CuSO_4$ oxydirt; durch O_3 desgleichen (Mailfert, C. r. **94.** 860, 1186); HCl, wenn heiss und konz., löst es schwierig zu Cu_2Cl_2 unter Bildung von H_2S (A. W. Hofmann, A. **115.** 286); Sulfide von Alkalimetallen lösen es nicht, Natrium- und Ammoniumsulfosalze von As, Sb, Sn, Mo, Wo, V bemerklich (Storch, B. **1883.** 2015); SO_2 löst nicht; H_2SO_4, wenn heiss und verd., löst nicht (Hofmann l. c.), konz. H_2SO_4 zersetzt es nach: $CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + S + H_2O$ (Pickering, Soc. **33.** 112); HNO_3 löst in der Wärme zu $Cu(NO_3)_2$ unter Abscheidung von S, auch unter Bildung von H_2SO_4 (Hofmann l. c.); CO verwandelt es in der Hitze in Cu_2S, scheidet bei 300 bis 350° auch Metall ab (Pickering, Soc. **39.** 401); KCN löst es leicht, KOH nicht, K_2CO_3 löst es (Berzelius); aus $AgNO_3$ wird durch CuS Ag_2S gefällt.

Kolloidales CuS nennt Spring (B. **1883.** 1142) das in einem eigenthümlichen Zustande von Lsg. oder feinster Vertheilung befind-

liche CuS, welches durch vollständige Fällung einer NH_3-haltigen Lsg. von $CuSO_4$ mit H_2S und Auswaschen des Niederschlages durch Dekantation mit H_2S-haltigem H_2O während mehrerer Wochen bis zum Aufhören der Reaktion auf $(NH_4)_2SO_4$ entsteht. Das CuS geht dabei allmählich in Lsg. unter Bildung einer grün fluorescirenden, schwarzen Flüss., die ohne Veränderung gekocht werden kann; beim Eindampfen der Lsg. hinterbleibt ein schwarzer Firniss; kleine Mengen von Salzen veranlassen, besonders rasch in der Wärme, Ausscheidung des gelösten CuS; im Vakuum getrocknetes CuS zeigt keine Löslichkeit. Nach Ebell (B. **1883.** 2429) ist kein wirklicher Lösungszustand, nur eine besondere Art von Aufschlemmung in Folge feinster Vertheilung anzunehmen. In einer späteren Mittheilung hält Spring (Spring und de Boeck, Bl. [2] **28.** 165) die kolloidale Natur des so dargestellten lösl. CuS aufrecht; da die dunkle Flüss. noch H_2S enthält, so ist sie vielleicht als eine Lsg. von $Cu(SH)_2$ anzusprechen. Durch Kochen kann H_2S vertrieben werden, ohne nennenswerthe Fällung von CuS zu veranlassen; eine Lsg. mit 5 g pro 1 l hält sich ziemlich lange, konzentrirtere nur einige Stunden; die Lsgn. absorbiren das violette Licht ganz, blaues etwa zur Hälfte, der Rest des Spectrum wird nicht ausgelöscht. Die meisten Salze fällen die Lsg., dabei wird von Salzen zweiwerthiger Metalle 10 bis 20 mal weniger erfordert, als von solchen einwerthiger. Bezüglich Prioritätsansprüchen vergl. Wright (Soc. **43.** 163).

Kupferoxysulfide. CuS.CuO ist das Endprodukt der Einwirkung von H_2SO_4 auf Cu, neben SO_2 und $CuSO_4$; das sich ausscheidende, schwarze Pulver ist mit heissem H_2O in einer Atm. von CO_2 zu waschen und im Vakuum zu trocknen (Maumené, A. ch. [3] **18.** 311).

2**CuS.CuO** entsteht gleichfalls bei der Darstellung von SO_2 aus Cu und H_2SO_4, wenn zwei Drittel der SO_2 entwichen sind (Maumené l. c.).

5**CuS.CuO** entsteht durch Einwirkung von gefälltem CuS auf verd. Lsgn. von CuO-Salzen unter Entfärbung derselben; NH_3-haltige Lsgn. werden noch rascher entfärbt. Durch Fällung eines in NH_3 gelösten CuO-Salzes mit Na_2S-Lsg. bei 60 bis 80°, bis eben Entfärbung erfolgt; der schwarze Niederschlag ist mit luftfreiem H_2O zu waschen, zu pressen und im Vakuum zu trocknen (Pelouze, A. ch. [3] **17.** 393).

Die nach Maumené's und Pelouze's Angaben dargestellten Verbindungen enthalten nach Kliche (A. P. **228.** 374) niemals O, sondern nur Cu und S; es wären somit alle Oxysulfide zu streichen; durch Einwirkung NH_3-haltiger Lsgn. von CuO auf CuS vollzieht sich keine Anlagerung von CuO an CuS, sondern Abspaltung von S aus CuS; mit wachsender Konzentration und T. der Lsgn. werden steigende Mengen von Cu_2S gebildet, der abgespaltene S wird zu H_2SO_4, das CuO zu Cu_2O.

Verbindungen des Kupfersulfid mit Sulfiden. CuS und H_2S. Durch Behandeln von Cu mit H_2S entsteht $7CuS.H_2S$; im verschlossenen Gefässe unter H_2O in einigen Tagen zur braunen Flüss. lösl.; eine mit $C_2H_3NaO_2$ versetzte Lsg. von $CuSO_4$ gibt mit H_2S durch NH_4Cl fällbares $9CuS.H_2S$ und nach Verdrängen des H_2S-Ueberschusses mit H

$22CuS.H_2S$ (Lindner und Harold, Ch. N. 61. 200; vergl. auch bei kolloidalem CuS).

$2CuS.(NH_4)_2S_5$ bildet sich durch Lösen von $CuO.Cu_2O.2Na_2O.4NH_3.4S_2O_2$ in gelbem $(NH_4)_2S$ unter Braun-, dann Schwarzfärbung und längeres Stehen bei Luftabschluss; beim Schütteln fällt amorphes, zinnoberrothes Sulfosalz, beim Reiben der Gefässwände gleichzeitig auch S (Peltzer, A. 128. 184). Durch Eintropfen einer mit überschüssigem NH_3 versetzten, verd. Lsg. von $CuSO_4$ in gelbes $(NH_4)_2S$ bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages und Stehenlassen des Filtr. bei Luftabschluss (Peltzer l. c.). Durch Anwendung eines Gemenges gleicher Vol. von bei 40° mit S ges. $(NH_4)_2S$ und Einfach-Schwefelammonium wird die Verbindung frei von beigemengtem S, bei Ueberschuss von Einfach-Schwefelammonium mit etwas CuS gemengt erhalten (Gescher, A. 141. 350; 143. 375); die Kryst. sind zwischen Papier zu pressen, über H_2SO_4 und NaOH zu trocknen (Gescher). Beim Erkalten einer heiss bereiteten Lsg. von frisch gefälltem CuS in farblosem oder mit S ges. $(NH_4)_2S$ bei Luftabschluss (Bloxam, Soc. [2] 3. 94). Durch Eingiessen von bei Luftabschluss bereiteter von $CuCl_2$ freier Lsg. von Cu_2Cl_2 in NH_4Cl, von Lsg. von $CuCl_2$ in $Na_2S_2O_3$, von NH_3-haltiger Lsg. von $CuSO_3.(NH_4)_2SO_3$ in ziemlich konz., mit gereinigtem Petroleum bedecktes $(NH_4)_2S_x$, bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages; bei eintretender Abscheidung von S wird $(NH_4)_2S$ zugefügt; bei Abwesenheit von $CuCl_2$ entsteht kein CuS (Vohl, J. pr. 102. 32).

Eigenschaften. Granatrothe (Peltzer), scharlachrothe (Bloxam), zinnoberrothe (Vohl) konzentrisch vereinigte Nadeln, die sich unter Verlust von $(NH_4)_2S_x$ rasch braun färben, durch Ueberleiten von trockenen Dämpfen von $(NH_4)_2S$ unter wieder eintretender Rothfärbung und bemerkbarer Wärmeentwickelung sich zurückbilden (Peltzer). Werden beim Trocknen über H_2SO_4 kupferroth ohne sonstige Veränderung; das feuchte Salz verliert NH_3 (Bloxam), ist sehr oxydabel (Peltzer). Beim Erhitzen gibt es etwas H_2O, viel $(NH_4)_2S$, der dabei bleibende schwarze Rückstand gibt bei längerem Erhitzen viel S ab (Bloxam). H_2O löst es in der Wärme unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes; die gelbe Lsg. wird beim Stehen dunkelgrün, gibt mit HCl einen schwarzen Niederschlag. HCl zersetzt es im CO_2-Strome unter Hinterlassung von blauschillernden Kryst., denen CS_2 viel S entzieht (Gescher). Verd. Säuren entwickeln H_2S, fällen rothbraunes bis braunschwarzes, S-haltiges (Gescher), S-freies (Peltzer) CuS. HCl wirkt erst in der Wärme unter Entwickelung von H_2S, scheidet aber keinen S ab (Bloxam). NH_3 löst etwas, HNO_3 oxydirt beim Erwärmen unter Abscheidung von S (Bloxam). KOH löst in der Wärme zum Theil zur rothbraunen Flüss., aus der beim Erwärmen schwarzes, durch verd. Säuren rostfarbenes CuS gefüllt wird, Na_2CO_3 löst etwas mit gelblicher Farbe, Alk. ebenso, Ae. nicht.

$CuS.P_2S$ entsteht durch Einwirkung von P_2S auf durch H_2S aus $CuSO_4$-Lsg. gefälltes CuS unter heftiger Wärmeentwickelung, wobei der überschüssige P_2S überdest.; der Rest wird durch Erwärmen verjagt. Schwarzbraun, nach dem Pulvern braun; verbrennt an der Luft erh. mit P-Flamme unter Hinterlassung eines leberbraunen Pulvers, gibt bei der Dest. $Cu_2S.P_2S$; ist in verd. HCl unlösl., in heisser, konz.

mit dunkelgelber Farbe etwas lösl.; H_2O fällt daraus dunkelbraune Flocken (Berzelius).

$2CuS.P_2S_5$ bildet sich beim mässigen Erwärmen von $CuS.P_2S$ mit 4S unter Verflüchtigung von $1P_2S$ (Berzelius).

$8CuS.P_2S_5$ entsteht durch gelindes Erhitzen des vorigen. Gelbes Pulver (Berzelius).

$12CuS.As_2S_3$ fällt beim Eintragen von $Cu(OH)_2$ in warme Lsg. von $KAsS_2$, Metasulfarsenit, so lange dieses seine Farbe ändert, als rothbraune, unlösl. Masse aus, indess $K_2O.2As_2O_3$ und das folgende Sulfür in Lsg. bleiben (Berzelius, P. A. 7. 29).

$3CuS.As_2S_3$ ist aus der bei der Darstellung des vorigen Sulfür entstehenden hyazinthrothen Lsg. durch HCl in hellbraunen Flocken fällbar (Berzelius).

$2CuS.As_2S_3$ entsteht durch Fällung eines CuO-Salzes mit $2Na_2S.As_2S_3$ als schwarzbrauner, durch den Strich metallisch grau werdender Niederschlag; zerfällt beim Erhitzen in S, As_2S_3 und eine halbgeschmolzene aufgeblähte, metallischgraue Masse (Berzelius).

$2CuS.As_2S_5$ wird durch Fällung von CuO-Salzen mit Na_3AsS_4 als dunkelblauer, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag erhalten, auch durch Fällung saurer, H_3AsO_4 und CuO-Salz enthaltender Lsgn. mit H_2S. Bei Ueberschuss von H_3AsO_4 fällt zuerst die Cu-Verbindung, dann erst $As_2S_3 + S_2$ (Berzelius); $(H_4N)_2S$ löst aus diesem Niederschlage ausser As_2S_5 auch einen grossen Theil des CuS (Anthon, Repert. 76. 125); verd. NH_3 löst nur As_2S_5, konz. auch etwas CuS (Gmelin).

$3CuS.Sb_2S_5$ fällt bei Zusatz von $CuSO_4$ zu überschüssiger Lsg. von Na_3SbS_4 als Niederschlag, der beim Erhitzen in der Retorte unter Entwickelung von S einen geschmolzenen Rückstand von wahrscheinlich $3Cu_2S.2Sb_2S_3$ gibt (Rammelsberg, P. A. 52. 226). Bei Ueberschuss von $CuSO_4$ ist der Niederschlag in der Kälte von nicht konstanter Zusammensetzung, beim Kochen entsteht grünschwarzes $8CuS.Sb_2O_5$, dem KOH die Sb_2O_5 entzieht; bei schwacher Glühhitze schmelzbar, gibt dabei Sb_2O_3 und SO_2 ab unter Hinterlassung von grauschwarzem, metallischem $6Cu_2S.Sb_2S_3$ (Rammelsberg), das nach $3(8CuS.Sb_2S_5) = 2(6Cu_2S.Sb_2O_3) + Sb_2O_3 + 6SO_2$ entsteht (Gmelin).

$2CuS.Cu_2S$ entsteht durch Fällen einer verd. Lsg. von $CuSO_4$ mit dem doppelten Aeq. Na_2S, Befreien des Niederschlags von der durch gelösten S stark gelb gefärbten Lsg., Auswaschen mit H_2O und Trocknen über CaO; aus thermischen Gründen ist es wahrscheinlich, dass der aus CuO-Salzlsgn. mit H_2S entstehende Niederschlag ein Gemenge von S und einem an S ärmeren Sulfür als CuS ist (Thomsen, B. 1878. 2043).

$3CuS.Cu_2S$ findet sich natürlich im nördlichen Neuschottland; Farbe grau; ein Gemenge oder eine Verbindung (Griffiths, Ch. N. 47. 169).

$4CuS.Cu_2S$. Die bei der Einwirkung von NH_3-haltiger Lsg. von CuO auf CuS sich neben $CuSO_4$ bildenden Körper sind häufig nach vorstehender Formel zusammengesetzt; ob ein Gemenge oder Verbindung, ist unentschieden (Kliche l. c.).

$2CuS.3Cu_2S.K_2S$. Beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Thl. pulverförmigem Cu, 6 Thln. S und 6 Thln. K_2CO_3 in Rothglut und Ausziehen der gelbrothen Schmelze mit H_2O bleiben schön stahlblaue, lebhaft glänzende, quadratische, luftbeständige Krystallblättchen ungelöst; etwas Cu geht in Lsg., scheidet sich jedoch bald als dichtes, schwarzblaues Pulver ab. Gibt beim Erhitzen S ab unter Hinterlassung von Cu_2S und K_2S; im H erh. schmilzt es und entwickelt ein Sechstel des S als H_2S; der erstarrte graue, krystallin. Rückstand wird von sehr verd. HCl unter Bildung von Cu_2S und H_2S zersetzt; die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach: $2CuS.3Cu_2S.K_2S + H_2 = 4Cu_2S + K_2S + H_2S$. Verd. HCl zersetzt die Verbindung nicht, konz. unter Entwickelung von H_2S. Verd. Lsg. von $AgNO_3$ färbt die Kryst. sofort weiss, verändert die Form derselben jedoch nicht; die vollständige Zersetzung verläuft nach: $Cu_8K_2S_6 + 18AgNO_3 = 8Cu(NO_3)_2 + 3KNO_3 + 6Ag_2S + 6Ag$ (Schneider, P. A. **138**. 311).

$CuS.Cu_2S.Na_2S$. Beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. pulverförmigem Cu, 6 Thln. S und 6 Thln. trockenem Na_2CO_3 und Ausziehen der Schmelze mit H_2O bleiben kleine, dunkelblauschwarze, wahrscheinlich rhombische Nadeln zurück, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und durch Aufnahme von O und CO_2 partiell zersetzt werden. Schmilzt bei Luftabschluss unter Rothglut ohne Zersetzung, erstarrt strahligkrystallin.; verglimmt bei Luftzutritt erh. unter Bildung von SO_2. H entzieht in Rothglut ca. ein Sechstel des S unter Hinterlassung von Cu_2S und Na_2S. Verd. HCl zersetzt es in der Kälte kaum, konz. in der Wärme unter Entwickelung von H_2S und Hinterlassung von Cu_2S; HNO_3 zersetzt es in der Wärme leicht und vollständig unter Abscheidung von S (Schneider l. c.).

Kupferpolysulfid. Durch Fällung der Lsgn. von CuO-Salzen mit K_2S_2, K_2S_3 und K_2S_4 entstehen leberbraune, in K_2CO_3 lösl. Niederschläge (Berzelius); mit $(NH_4)_2S_5$ ein leberbrauner, auch schmutziggelber bis hellbrauner Niederschlag (Schiff, A. **115**. 68); an der Luft, auch beim Waschen mit kochendem H_2O unveränderlich; frisch gefällt in K_2CO_3 mit brauner Farbe lösl. (Berzelius). Beim Zutröpfeln von verd. ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg. in $(NH_4)_2S_x$ entsteht ein hellbrauner, orangegelber, zuletzt bronzefarbig werdender, grünschillernder Niederschlag, lösl. in überschüssigem $(NH_4)_2S_x$ (Peltzer l. c.). Ob in diesem Niederschlag Polysulfide des Cu vorliegen, ist unentschieden.

Cuprothiosulfat.

$$Cu_2O.2H_2O.3S_2O_2 = (\overset{II}{Cu_2})H_4(S_2O_3)_3.$$

Bildung und Darstellung. Bei Zusatz einer konz. Lsg. von $CuSO_4$ zu einer in der Kälte ges. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ bis zur intensiven Gelbfärbung, wozu weniger als 1 Mol. $CuSO_4$ auf 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ erforderlich. Bei gewöhnlicher T. scheiden sich allmählich, bei gelindem Erwärmen rascher mikroskopische, goldglänzende Nadeln ab, die zuerst mit H_2O, dann mit Alk. zu waschen, zwischen Papier zu pressen und über H_2SO_4 zu trocknen sind; im Sonnenlichte oder über 50° scheidet

die gemischte Lsg. CuS ab. Beim Erhitzen unter Luftabschluss tritt Zersetzung ein nach: $Cu_2O.2H_2O.3S_2O_2 = 2CuS + 2SO_2 + SO_3 + S + 2H_2O$. Lösl. ohne Farbe in NH_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$; die Lsgn. bläuen sich an der Luft; die Lsg. in NH_3 scheidet bald ein blaues Salz ab. Reichlich lösl. in $Na_2S_2O_3$; Säuren zersetzen unter Abscheidung von S (v. Hauer, A. W. 13. 2. Abth. 443).

Doppelsalze des $Cu_2S_2O_3$. **$Cu_2S_2O_3.K_2S_2O_3 + 2H_2O$** setzt sich beim Vermischen der Lsgn. von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $K_2S_2O_3$ nach einiger Zeit als gelbes Krystallmehl ab; Bildung erfolgt nach: $2CuSO_4 + 4K_2S_2O_3 = Cu_2S_2O_3.K_2S_2O_3 + 2K_2SO_4 + K_2S_4O_6$; wird beim Trocknen an der Luft braun, beim Erhitzen schwarz, H_2O zieht daraus K_2SO_4 aus; zerfällt beim Kochen mit H_2O nach: $Cu_2S_2O_3.K_2S_2O_3 = 2CuS + SO_2 + K_2SO_4$, beim Erhitzen mit KOH in $Cu_2(OH)_2$ und $K_2S_2O_3$ (Rammelsberg, P. A. 56. 321).

$Cu_2S_2O_3.3K_2S_2O_3 + 3H_2O$ scheidet sich beim Fällen der Lsg. des vorigen in $K_2S_2O_3$ mit Alk. zuerst als Oel aus, erstarrt bald zur weissen Masse, ist in H_2O leichter lösl. als das andere; die Lsg. wird beim Kochen nicht zersetzt; durch HCl erfolgt Bildung von CuS, S und SO_2; NH_3 löst zur farblosen, an der Luft sich bläuenden Flüss.; $BaCl_2$ fällt weisse Flocken des Ba-Doppelsalzes (Rammelsberg l. c.).

$3Cu_2S_2O_2.2Na_2S_2O_3 + 8H_2O$ entsteht aus den Lsgn. von $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$. Die Bildung dieses Salzes ist abhängig von der T. und Konzentration der Lsgn. Zerfällt durch Kochen mit H_2O oder verd. H_2SO_4 in $3Cu_2S + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 2S + 2SO_2 + 7H_2O$ (Vortmann, M. 9. 165).

$5Cu_2S_2O_3.4Na_2S_2O_3 + 6H_2O$ entsteht auf Zusatz von $Na_2S_2O_3$ zu $Cu_4Na_6S_6O_{11}$, bis gelbe Lsg. erfolgt. Reichlicher gelber Niederschlag, der durch noch mehr $Na_2S_2O_3$ in $Cu_2S_2O_3.3Na_2S_2O_3 + 6H_2O$ übergeht (Jochum, Inaug.-Diss. Berlin 1885).

$Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3 + H_2O$ entsteht aus möglichst neutraler Lsg. von $CuCl_2$ mit $Na_2S_2O_3$ bis zum Eintreten einer gelben Fällung. Ueberschuss von $Na_2S_2O_3$ löst das amorphe Salz farblos. Unlösl. in H_2O (Russel, Ch. Z. 9. 233; Jochum l. c.). Vortmann (l. c.) gibt 3 Mol. H_2O an.

$Cu_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3 + 2H_2O$ und **$4H_2O$** (Vortmann l. c.).

$Cu_2S_2O_3.3Na_2SO_3 + 3H_2O$ entsteht aus der Lsg. von $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.CuS + 4H_2O$ in $Na_2S_2O_3$ durch Fällen mit Alk. als weisser Niederschlag (Lenz, A. 40. 99; Rammelsberg, P. A. 56. 323). Aus $CuSO_4$ und überschüssigem $Na_2S_2O_3$ durch Fällen mit absolutem Alk. zunächst als ölige Flüss., die mit Alk. überschichtet zur farblosen Krystallmasse erstarrt; enthält 6 Mol. H_2O (Jochum l. c.), 2 Mol. H_2O (Vortmann l. c.).

$2Cu_2S_2O_3.7Na_2S_2O_3 + 12H_2O$ entsteht durch Lösen von $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.H_2O$ in $Na_2S_2O_3$, bis Gelbfärbung eintritt, und Fällen mit Alk. in schwach gelben Nadeln; in ganz verd. HCl lösl. unter Grün-, weiterhin Rothfärbung unter allmählicher Abscheidung von CuS und S (Jochum l. c.). Durch Zusatz von $Na_2S_2O_3$, bis farblose Lsg. erfolgt, und Fällung mit Alk. entsteht dasselbe Salz mit 2 Mol. H_2O (Jochum).

$Cu_2S_2O_3.4Na_2S_2O_3 + 6H_2O$ (Vortmann l. c.).

$2Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.2Na_2O$ fällt aus Lsg. von $CuCl_2$ mit $Na_2S_2O_3$,

bis der zuerst entstehende braune Körper weiss geworden; schon in der Kälte durch H_2O unter Bildung von Cu_2S zersetzlich (Jochum).

$3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 4NaCl . 8H_2O$ fällt aus dem aus $CuCl_2$, Cu_2Cl_2 und NaCl bestehenden Oele (siehe dieses) durch Lösen in kalt ges. Lsg. von $Na_2S_2O_3$; auf Zusatz von mehr $Na_2S_2O_3$ tritt Gelbfärbung der Flüss. ein und Ausscheidung eines weissen, im Ueberschuss des $Na_2S_2O_3$ lösl. Salzes, das zu pressen und im Vakuum zu trocknen ist. Amorph, luftbeständig, unter dem Mikroskop gelb durchscheinend (Siewert l. c.).

$5Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2Na_2SO_4 + H_2O$ bildet sich aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ bis zum Entstehen einer gelben Lsg.; Abscheidung des gelben Salzes erfolgt in 24 Stunden (Jochum).

$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . CuS + 4H_2O$ fällt aus kalter Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und Ueberschuss von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ nach kurzer Zeit als dicker, eigelber Niederschlag, der schnell zu sammeln, mit $C_2H_4O_2$-haltigem H_2O zu waschen und im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen ist (Lenz l. c., Siewert, J. **1866**. 257); bei +10° dargestellt entspricht er obiger Formel, bei — 10° ist das Verhältniss von Cu:Na:S 1:4:4 (Kessel, B. **1877**. 1677, 2000); hält man eine T. von 0° ein, so besitzt das Lenz-Siewert'sche Salz einen anderen H_2O-Gehalt und zeigt zum Theil auch anderes Verhalten (Kessel, B. **1878**. 1581). Kalte HCl verwandelt es, ohne eine Spur SO_2 zu entwickeln, in eine weisse Masse (Lenz); dieselbe enthält kein Cu_2Cl_2, ist trocken unveränderlich, färbt sich mit H_2O oder an feuchter Luft braun, unter Abscheidung von Cu_2S und Entwickelung von SO_2; in NH_3 farblos lösl., die Lsg. wird an der Luft blau, Alkalien scheiden $Cu_2(OH)_2$ ab; das Verhältniss von Cu:Na:S ist 1:3:3 (Kessel l. c.). Konz. H_2SO_4, zersetzt das Salz sogleich; verd. entwickelt beim Erwärmen SO_2, es fällt Cu_2S, etwas CuO wird gelöst (Lenz); NH_3 löst es mit braungelber Farbe, die an der Luft in Dunkelblau übergeht (Lenz); $(NH_4)_2S$ fällt daraus kein CuS (Peltzer, A. **126**. 352).

$Cu_2O + PbO + S_2O_2$ (?). Kupferacetat bildet mit $PbK_2(S_2O_3)_2$ einen hellgrünen, an der Luft dunkelbraun werdenden Niederschlag; dieser gibt beim Erhitzen in der Retorte H_2O, SO_2 und einen mit rother Oberfläche erstarrenden, schmelzbaren Rückstand; das Filtr. enthält Cu und Pb (Rammelsberg, P. A. **56**. 314).

$Cu_2O . CuO . S_2O_2 . 2NH_4Cl$ (?) fällt aus der Lsg. von $Cu_2S_2O_3$ in erw. Lsg. von NH_4Cl beim Abkühlen in spiessigen, farblosen Nadeln; färbt sich an der Luft rasch, in zugeschmolzenen Röhren allmählich bläulich, wird bei längerem Verweilen in der Mutterlauge unrein, bei 100° schwarz, ohne Aenderung der Krystallform, gibt beim Erhitzen SO_2, NH_4Cl, kein H_2O (?) unter Hinterlassung von Cu_2S; in HNO_3 unter Zersetzung lösl. (v. Hauer, A. W. **13**. 2. Abth. 447).

Cuprosulfit.

$Cu_2SO_3 . H_2O$.

Bildung und Darstellung. a) des weissen: Durch Einleiten von SO_2 in heisse, mit Essigsäure versetzte Lsg. von Kupferacetat tritt tiefblaue Färbung, sodann Ausscheidung eines schweren, aus weissen perl-

metallglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlages ein, der schnell von der Lsg. getrennt, mit H_2O, Alk., Ae. gewaschen und getrocknet hexagonale Tafeln darstellt. SG. 3.53 bei 15°; geht durch Digestion mit SO_2 im Rohre in das isomere, rothe Salz über (Étard. C. r. 95. 36).

b) des rothen: Durch Einwirkung von SO_2 auf in H_2O suspendirtes, frisch bereitetes $Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3$, bis dasselbe roth, krystallin. wird (Rogojski. J. 1851. 390); entsteht nur bei Luftzutritt, enthält etwas $(NH_4)_2SO_3$; bildet sich bei völligem Luftabschluss nicht (Péan de Saint-Gilles. A. ch. [3] 42. 32); Darstellung gelingt überhaupt nicht, es entsteht ein CuO-Cu_2O-Salz (Svensson. B. 4. 713). Entsteht leichter als aus (NH_4)-Doppelsalz aus $Cu_2SO_3.Na_2SO_3$, die Bildung ist fast momentan (Étard l. c.). Bei Einwirkung von SO_2 in ges. Lsg. auf Cu-Spähne verläuft die Reaktion nach: $Cu + 2SO_2 + H_2O = CuSO_3 + H_2SO_3$ und $3Cu + 4SO_2 + H_2O = 3CuSO_3 + H_2S$, aus letzterem entsteht auch Cu_2S; kommt es nicht zur Abscheidung von Cu_2S, so entsteht ein cochenillefarbiges, basisches Sulfit (Causse. Bl. [2] 45. 3). Mennigrothe, rektanguläre Säulen (Rogojski l. c.); ziegelrothe Prismen (Étard l. c.). SG. 4.46 (Étard); gibt in HCl gelöst durch Verdünnung mit H_2O eine farblose Lsg.; auch in NH_3 farblos lösl. (Rogojski); das Mol. soll das Achtfache der einfachsten Formel sein (Étard. C. r. 95. 137).

Doppelsalze des Cu_2SO_3. **$Cu_2SO_3.K_2SO_3.4KHSO_3 + 5H_2O$** entsteht durch Einwirkung von mit SO_2 ges. Lsg. von $KHSO_3$ auf frisch gefälltes $CuCO_3$, wobei theils Lsg. des Cu-Salzes, theils Bildung von Kryst. ohne vorangegangene Lsg. erfolgt. Während ihrer Abscheidung muss durch Kühlung mit Eis Bildung von CuO-Cu_2O-Sulfit vermieden werden. Sternförmig gruppirte gelbe Nadeln, durch H_2O zersetzlich, deshalb rasch von der Mutterlauge zu trennen (Svensson. Svafwelsyrliga Salter, Lund 1870; B. 1871. 713).

$Cu_2SO_3.K_2SO_3.6KHSO_3$ entsteht wie das vorige, jedoch mit Ueberschuss von $KHSO_3$, durch Einleiten von SO_2 in eine Suspension von $CuCO_3$ in Lsg. von K_2CO_3 unter Kühlung mit Eis. Grosse, glänzende, durch H_2O zersetzliche Kryst. (Svensson l. c.).

$Cu_2SO_3.8K_2SO_3 + 16H_2O$ entsteht durch Digestion des aus einer CuO-Salzlsg. mit K_2SO_3 entstehenden gelbbraunen Niederschlages mit konz. Lsg. von K_2SO_3; bei hinreichendem Ueberschuss von K_2SO_3 kann die farblose Lsg. ohne Zersetzung gekocht werden; Alk. fällt daraus ein über H_2SO_4 im Vakuum undeutlich kryst. Oel. Frisch dargestellt farblos, in H_2O unter Abscheidung von wenig grünen Flocken lösl.; bedeckt sich an der Luft mit $CuSO_4$, wird bei längerem Aufbewahren schwarz (Rammelsberg, P. A. 57. 391).

$Cu_2SO_3.Na_2SO_3 + 2H_2O$ wird durch Zusatz einer konz. Lsg. von Kupferacetat zu konz. Lsg. von Na_2SO_3 erhalten, so lange Lsg. des entstehenden Niederschlages erfolgt; die allmählich farblos werdende [illegible] scheidet reichlich farblose, mikroskopische Kryst. ab (Com- [illegible] J. Ph. [4] 6. 110). Bei der Einwirkung einer konz. Lsg. [illegible] O_3 auf $CuCO_3$ unter Abkühlung; die gelbe Flüss. setzt gelbe [illegible]sche Kryst. ab (Svensson l. c.). An der Luft ziemlich be- [illegible]rch H_2O zersetzlich (Svensson); längeres Verweilen in der [illegible]e verwandelt es in das wasserreichere Salz (Commaille).

[illegible] **$.Na_2SO_3 + 11H_2O$**. Durch längeres Verbleiben der Kryst.

des vorigen in der Mutterlauge bilden sich farblose, schwere, mikroskopische, quadratische Tafeln, die mit ausgekochtem H_2O zu waschen sind (Commaille l. c.). Durch Lösen von $Cu_2O.CuO.(SO_2)_2$ in konz. Lsg. von Na_2SO_3 allmählich als ziemlich grosse, weisse, sternförmige Kryst. (Svensson). Wird an der Luft sehr leicht grün, mit H_2SO_4 und Essigsäure roth (Svensson; Commaille).

$2Cu_2SO_3.3Na_2SO_3 + 29H_2O$. Beim Sättigen einer Lsg. von $Cu_2O.CuO.(SO_2)_2$ in Na_2SO_3 mit SO_2 scheiden sich bald kleine, weisse Kryst. ab; rasch von der Mutterlauge zu trennen, weil sie sonst roth werden; färben sich an der Luft grün (Svensson).

$Cu_2SO_3.5Na_2SO_3 + 38H_2O$ entsteht durch Mischen einer durch Einleiten von SO_2 zu in H_2O suspendirtem $Cu(OH)_2$ entstehenden Lsg. von Cu_2SO_3 mit konz. Lsg. von Na_2SO_3 auf Zusatz von absolutem Alk. unter Dunkelrothfärbung der Flüss.; beim Stehen derselben im Vakuum erfolgt Ausscheidung von gelben Kryst. (Muspratt, Phil. Mag. [3] 30. 414). Beim Zufügen von Lsg. von $CuSO_4$ zur Lsg. von Na_2SO_3 so lange als der entstehende gelbe Niederschlag sich löst, Zusatz von absolutem Alk. und Verdunsten über H_2SO_4 und $CaCl_2$; lange, gelbe Nadeln (Svensson). Entwickelt beim Erhitzen H_2O und SO_2; der Rückstand besteht aus $CuSO_4$ und Na_2SO_4 mit Spuren von Cu (Muspratt); wird an der Luft grün, ist durch H_2O zersetzlich (Svensson).

$Cu_2SO_3.7Na_2SO_3 + 19H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von Alk. zur konz. Mutterlauge von $Cu_2SO_3.Na_2SO_3 + 11H_2O$ allmählich in dünnen flachen Nadeln ab; luftbeständig, in H_2O klar lösl.; von der Oberfläche aus grün und trübe werdend (Svensson).

$2Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$ entsteht auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von $(NH_4)_2SO_3$ zu Lsg. von $CuSO_4$, Zufügen von so viel SO_2, dass keine Fällung entsteht, und gelindes Erwärmen; im verschlossenen Gefässe scheiden sich weisse, stark lichtbrechende Blättchen ab, welche durch Erhitzen in $Cu_2O.CuO.(SO_2)_2$ übergehen (Böttinger, A. 51. 411; Muspratt l. c. 64. 245).

$Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3$. Der auf Zusatz einer Lsg. von $CuSO_4$ zu einem Ueberschuss von $(NH_4)_2SO_3$ sich bildende gelbe Niederschlag löst sich auf Zusatz von mehr $CuSO_4$, besonders leicht beim Erwärmen; aus dieser Lsg. scheiden sich farblose bis gelbliche, sechsseitige Blättchen ab, die mit H_2O zu waschen sind; in sehr konz. Lsg. ist der Niederschlag rehfarben, besteht aus dicken, an den Kanten abgestumpften Prismen (Rogojski, J. pr. 1851. 366). — Durch Fällen von $CuSO_4$ mit überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ und Einleiten von SO_2 bis zur Entfärbung (Rogojski). — Durch Einleiten von SO_2 in die Lsg. von $Cu_2O.CuO(SO_2)_2$ in NH_3 (Rogojski). — Durch Einleiten von SO_2 in die Mutterlauge von $Cu_2SO_3.7(NH_4)_2SO_3 + 10H_2O$ (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 31). — Durch Lösen von Cu_2Cl_2 in der eben hinreichenden Menge von mit SO_2 ges. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$. Kryst. erfolgt nach einigen Stunden in mit einem Prisma kombinirten rhombischen Octaëdern (Péan de Saint-Gilles l. c.). — Durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_3$ zu siedenden, mit NH_3 übersättigten Lsgn. von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ bis zur völligen Entfärbung, Uebersättigung mit ausgekochter, konz. Essigsäure und Erkalten bei Luftabschluss; mit kaltem H_2O zu waschende weisse, perlglänzende Blättchen (Vohl, J. pr. 95. 218). In kaltem H_2O unlösl.; wird beim Kochen damit in Cu_2O, SO_2 und $(NH_4)_2SO_3$ zersetzt; durch SO_2 wird

es unter Bildung von Cu_2SO_3 (Rogojski), nur bei Luftzutritt unter Bildung von $Cu_2O.CuO.(SO_2)_2$ zersetzt (Péan de Saint-Gilles). Konz. H_2SO_4 bildet mit dem Salz $CuSO_4$ und metallisches Cu; wässerige Lsg. von $CuSO_4$ gibt $Cu_2O.CuO(SO_2)_2$ (Rogojski).

$Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$ entsteht beim Einleiten von SO_2 in NH_3-haltige Lsg. von $CuSO_4$; durch Entfärben einer NH_3-haltigen Lsg. von Kupferacetat mit Cu und nachheriges Einleiten von SO_2. Farblose, sechsseitige Tafeln; luftbeständig (Commaille l. c.).

$Cu_2SO_3.5(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$. Auf vorsichtigen Zusatz von NH_3 zu einer Flüss., aus der sich das folgende Salz ausgeschieden hat, erfolgt gelbgrüne Färbung, das ausgeschiedene Salz löst sich und die Lsg. scheidet beim Erkalten reichlich gelbe oder gelbgrüne Nadeln von vorstehender Formel ab, färbt sich an der Luft grün, llösl. in H_2O. Die Lsg. zersetzt sich bald (Svensson l. c.).

$Cu_2SO_3.7(NH_4)_2SO_3 + 10H_2O$. Durch Uebergiessen von Cu_2Cl_2 mit viel überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ scheiden sich bald viele kleine Nadeln aus; bei konz. Lsgn. gesteht die Flüss. zu einem Brei; durch Umkrystallisiren aus warmem H_2O grosse vierseitige, an der Luft sehr veränderliche Prismen, die mit SO_2-haltigem H_2O zu waschen und schnell im Vakuum zu trocknen sind (Péan de Saint Gilles). Beim Einleiten von SO_2 in gelöstes $CuO.4NH_3$, wobei die Flüss. sich bräunlich oder rothgelb färbt; beim Verdunsten feine weisse Nadeln (Svensson). Auf Zusatz von festem oder gelöstem $CuSO_4$ zu einem bedeutenden Ueberschuss von $(NH_4)_2SO_3$ (Svensson). Entsteht auch durch Lösen des rothen $Cu_2O.CuO(SO_2)_2$ in $(NH_4)_2SO_3$; die Lsg. erstarrt plötzlich zu einem Brei von kleinen Nadeln (Svensson). Sehr llösl. in H_2O, in solcher Lsg. sehr veränderlich; die Lsg. in der Mutterlauge ist haltbar. Durch Einleiten von SO_2 entsteht $Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3$ (Svensson).

Cuprisulfite. **$3CuO.2SO_2.1,5H_2O$.** Bei der Einwirkung von wässeriger SO_2-Lsg. auf $Cu(OH)_2$ unter starker Abkühlung entsteht eine grüne, H_2SO_4-freie Lsg., die beim Eingiessen in 90%igen Alk. das Salz als gelbrothes Pulver abscheidet. Wlösl. in H_2O, zerfällt beim Kochen mit H_2O in $CuSO_4$, Cuprosulfit, weiterhin in CuO und SO_2; das trockene Salz zersetzt sich ebenso beim Erhitzen auf 160° (Newbury, Am. **14**. 232).

$4CuO.SO_2.7H_2O$ ist in der beim Lösen von $CuCO_3$ in wässeriger SO_2 sich bildenden grünen Flüss. enthalten (Berthier, A. ch. [3] 7. 81), entsteht auch beim Eintragen von $Cu(OH)_2$ in mit SO_2 ges. absoluten Alk. Grüner, in H_2O unlösl., durch Waschen damit nicht zersetzlicher Körper (Millon und Commaille l. c.).

Cuprocuprisulfite. **$Cu_2SO_3.CuSO_3 + 2H_2O$.** Bildung. Aus CuO, $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$ bei der Einwirkung von SO_2 in der Wärme nach: $4CuO + 3SO_2 = Cu_2SO_3.CuSO_3 + CuSO_4$ (Chevreul, A. ch. **83**. 181; Berthier l. c. [3] 7. 81; Muspratt, A. 50. 259; Rammelsberg, P. A. 67. 391). Beim Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von $CuSO_4$ bei Gegenwart von metallischem Cu, wobei die Bildung von Cu_2SO_3 durch die frei werdende H_2SO_4 verhindert wird (Newbury l. c.). Durch Erhitzen des Gemenges von Lsgn. von K_2SO_3, Na_2SO_3 oder $(NH_4)_2SO_3$ mit Lsgn. von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ bis zum Sieden (Chevreul);

bei Anwendung von K_2SO_3 entsteht ein Doppelsalz, bei Anwendung von Na- und NH_4-Salz dagegen nicht (Rogojski l. c.). Beim Kochen des Gemisches einer Lsg. von $CuSO_4$ und einer viel freie SO_2 enthaltenden Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ (Böttinger, A. 51. 410). Durch Sättigen von $CuSO_4$-Lsg. mit SO_2, Zusatz von Na_2CO_3 und anhaltendes Einleiten von SO_2 (Döpping, Petersb. Ak.-Bl. 9. 179). Beim Kochen von $2Cu_2SO_3.CuSO_3.(NH_4)_2SO_3 + 5H_2O$ mit H_2O (Böttinger; Muspratt; Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 34). Beim Einleiten von SO_2 in Lsg. von Kupferacetat bis zum Auflösen des zuerst entstehenden gelben Niederschlages des Salzes mit $5H_2O$ und Erwärmen oder Stehenlassen der Lsg. (Péan de Saint-Gilles; Parkmann, Sill. [2] 33. 332; Döpping l. c.); Bildung erfolgt nach: $4Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3SO_2 + 6H_2O = (Cu_2SO_3 . CuSO_3 + 2H_2O) + 8C_2H_4O_2 + CuSO_4$ (Étard, C. r. 93. 725). Durch doppelte Zersetzung von $CuSO_4$ und $Cu_2SO_3.(NH_4)_2SO_3$ (Rogojski; Péan de Saint-Gilles). Beim Erwärmen oder Stehen einer Lsg. des Salzes mit $5H_2O$ in Lsg. von SO_2 (Péan de Saint-Gilles).

Eigenschaften. Glänzende, cochenillerothe Körner und Schuppen (Böttinger), mitunter schöne, grosse Kryst. (Muspratt), beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. des Salzes mit $5H_2O$ bilden sich dunkelgranatrothe, nicht reguläre Octaëder, beim Erwärmen der Lsg. Krystallblätter (Péan de Saint-Gilles), gewöhnlich mikroskopische, eigenthümlich gekreuzte Nadeln (Berthelot, A. ch. [3] 42. 28). An der Luft unveränderlich (Chevreul); gibt beim Erhitzen bei Luftabschluss auf 150° Spuren von H_2O; in höherer T. entweichen H_2O und SO_2, nach dem Glühen bleibt ein Rückstand von Cu_2O und etwas $CuSO_4$. H in Glühhitze gibt Cu mit etwas Cu_2S und $CuSO_4$, H_2O und SO_2 entweichen (Rammelsberg). Oxydirt sich an der Luft, wenn feucht, zu $CuSO_4$ und basischem Salz (Berthier); H_2O löst es in der Kälte fast nicht; beim Kochen mit H_2O erfolgt Zerfall in SO_2, Cu_2O, $CuSO_4$ und etwas CuS (Chevreul); mit H_2O auf 200° erh. gibt es kryst., metallisches Cu, die Lsg. enthält $CuSO_3$ und $CuSO_4$ (Geitner, A. 129. 350), H_2O reagirt schon bei 180° (Étard l. c.). HCl löst es mit brauner Farbe, die Lsg. wird beim Verdünnen grün: die Lsg. wird durch KOH braungelb gefällt; sie löst bei Luftabschluss mit Cu gekocht erheblich davon auf, färbt sich mit NH_3 hellblau, scheidet bei Anwendung von wenig HCl Cu_2Cl_2 ab (Rammelsberg; Rogojski). H_2S führt es bei 180° in Cu_3S_2 über; wässerige Lsg. von SO_2 oder $NaHSO_3$ verhält sich wie H_2O; SO_2, CO, CO_2 spalten es bei 180° in zurückbleibendes $Cu_2SO_3.CuO$, während H_2O und SO_2 entweichen (Étard l. c.); NH_3 löst es mit intensiv blauer Farbe (Rogojski und Döpping); sehr verd. HNO_3 löst es schwierig, ohne Gasentwickelung zur farblosen Flüss. (Döpping).

$Cu_2SO_3 . CuSO_3 + 5H_2O$ entsteht beim Einleiten von SO_2 in wässerige Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ unter smaragdgrüner Färbung der Flüss. und Abscheidung eines leichten, flockigen, gelben Niederschlages (Péan de Saint-Gilles; Parkmann). Unlösl. in H_2O, llösl. in überschüssiger SO_2, auch Essigsäure mit schwachgrüner, in CuO-Salzen mit smaragdgrüner Farbe, in NH_3 mit intensiv blauer Farbe; HCl zerlegt es unter Entwickelung von SO_2 in Cu_2Cl_2 und $CuCl_2$, KOH gibt $Cu_2(OH)_2$ und $Cu(OH)_2$, beim Kochen nur schwarzes $3CuO.H_2O$ (Péan de Saint-Gilles; Parkmann).

Doppelsalze der Kupfersulfite. $\mathbf{3Cu_2SO_3.3CuSO_3.K_2SO_3}$ entsteht durch Kochen der Lsg. von $CuSO_4$ mit K_2SO_3, ist dem $Cu_2SO_3.CuSO_3.2H_2O$ in Farbe und Aussehen ähnlich, wasserfrei (Rogojski, J. 1851. 367).

$\mathbf{2Cu_2SO_3.CuSO_3.K_2SO_3.5H_2O}$ wird durch Vermischen der Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ und ganz konz., mit SO_2 ges. Lsg. von K_2SO_3 erhalten; grüne, doppeltbrechende, prismatische Tafeln, deren Ecken nicht abgestumpft sind, wie bei dem analogen NH_4-Salz (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 42. 31).

$\mathbf{2Cu_2SO_3.8CuSO_3.4Na_2SO_3+18H_2O}$ entsteht aus dem Chevreul-schen Salze durch Behandlung mit konz. Lsg. von $NaHSO_3$ bei Luftzutritt. Schön chromgelbes, aus Prismen bestehendes, unlösl. Pulver; wird durch SO_2 in das Chevreul'sche Salz zurückverwandelt. Entsteht auch durch Schütteln von wasserfreiem $CuSO_4$ mit Lsg. von $NaHSO_3$ vom SG. 1,26 im offenen Kolben; durch Mischen von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit überschüssigem $NaHSO_3$; der dabei zuerst entstehende Niederschlag wird sehr bald krystallin. (Étard, C. r. 94. 1422, 1475).

$\mathbf{Cu_2SO_3.2CuSO_3.3Na_2SO_3.2NaHSO_3+8H_2O}$ entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von $NaHSO_3$ bei Darstellung des Chevreul-schen Salzes; auch bei Behandlung des $Cu_2SO_3.CuSO_3+5H_2O$ mit $NaHSO_3$ in der Kälte bei Luftzutritt. Brennrothe, kugelige Aggregate, aus glänzenden, rothen Blättchen bestehend, die trocken Goldglanz besitzen (Étard l. c.).

$\mathbf{2Cu_2SO_3.CuSO_3.(NH_4)_2SO_3.5H_2O}$ bildet sich beim Vermischen einer mit SO_2 ges. Lsg. von $CuSO_4$ mit einer mit SO_2 ges. Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$. Hellgrüne Blättchen, rhombische, doppeltbrechende Tafeln mit abgestumpften Ecken, in H_2O und verd. Säuren unlösl. (Péan de Saint-Gilles l. c.). Durch unvollständige Lsg. des aus einer Lsg. von $CuSO_4$ mit NH_3 fallenden Niederschlages und Einleiten von SO_2 bis zur reinen Grünfärbung der Flüss. Dicke, grünliche Schuppen (Svensson l. c.), die bei längerer Einwirkung von Säuren in $Cu_2SO_3.CuSO_3$ übergehen; NH_3 löst es mit blauer Farbe, KOH zersetzt es in Cu_2O, Kupferhydroxyd und NH_3; durch Kochen zersetzt es sich unter Bildung von $Cu_2SO_3.CuSO_3$ (Péan de Saint-Gilles l. c.).

$\mathbf{Cu_2SO_3.7CuSO_3.3Cu(OH)_2+23H_2O}$. Der von Péan de Saint-Gilles durch Zufügen von ungenügenden Mengen von SO_2 oder $NaHSO_3$ zu einer Lsg. von Kupferacetat als gelber, flockiger Niederschlag erhaltene Körper entspricht nicht der Formel $Cu_2SO_3.CuSO_3+5H_2O$, sondern der vorstehenden; das Chevreul'sche Salz kann daraus nicht durch Entziehung von H_2O, wohl aber durch Behandlung mit SO_2 in der Kälte erhalten werden (Étard l. c.).

Cuprisulfat.

$CuSO_4$; MG. 159,00; 100 Thle. enthalten 49,77 CuO, 50,23 SO_3.

Bildung. Bei der Einwirkung von kalter H_2SO_4 auf Cu bei Luftabschluss (Barruel, J. Ph. 20. 15); durch mässiges Erhitzen des wasserhaltigen Salzes; durch Lösen des wasserhaltigen Salzes in konz. H_2SO_4 und Kochen (Étard, C. r. 86. 1399).

Eigenschaften. Farblose, durchsichtige Kryst. (Barruel l. c.); schöne, weisse Prismen (Étard l. c.), sonst weisse, undurchsichtige, zerreibliche Masse. SG. 3,572 (Karsten), 3,53 (Filhol). Die Bildungswärme für ($CuO + SO_3$) = 42600 cal. (Berthelot, C. r. **77**. 24); für (CuO,SO^3) = 42170 cal., für (Cu,O^2,SO^2) = 111490 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 320). Spez. Vol. 44,4 (Thorpe und Watts, Soc. **37**. 102).

Verliert in dunkler Rothglut die Hälfte, beim heftigen Glühen das ganze SO_3, theils als $SO_2 + O$, theils als SO_3 (Roucher; Gay-Lussac, J. pr. **11**. 69). H reduzirt es in Glühhitze zu Cu (Arfvedson, P. A. **1**. 74), H_2O wird unter Erhitzung bis 135° unter Bildung des blau gefärbten wasserhaltigen Salzes aufgenommen (Graham, Phil. Mag. **6**. 419); die Aufnahme von H_2O erfolgt in drei Tagen (Brandes, Schw. **51**. 436), die Wärmeentwickelung dabei ist für 1 Mol. H_2O = 3710 cal., für alle 5 Mol. 18550 cal. (Thomsen l. c.); die Lösungswärme = 15800 cal. (Thomsen l. c.); in einer mit Wasserdampf ges. Atm. erfolgt die Aufnahme von H_2O mit abnehmender Geschwindigkeit bis zur Bindung von 5 Mol. H_2O, darüber hinaus unter bedeutender Verlangsamung der Verflüssigung (Cross, Ch. N. **44**. 209). HCl wird unter starker Wärmeentwickelung, ohne dass H_2O frei wird, bis nahezu 2 Mol. absorbirt; die gebildete dunkel chokoladebraune Masse entwickelt beim stärkeren Erhitzen alle HCl, ist in H_2O lösl. als $CuCl_2$ neben freier H_2SO_4 (Kane, Phil. Mag. **8**. 353). H_2SO_4 löst es farblos; die Lsg. soll mit NO schön violett oder violettblau, durch Verdünnen mit H_2O, durch Oxydationsmittel, nicht durch Nitrite, sogleich entfärbt werden (Desbassins de Richemont, J. méd. **11**. 504; vergl. auch Jacquelain, C. r. **14**. 643). PH_3 bildet in gelinder Hitze unter Braunfärbung und Abspaltung von H_2O und SO_2 ein Gemenge von Cu_3P_2 und Cu_2S nach wechselnden Verhältnissen (Rose, P. A. **24**. 330). Kohle wirkt in dunkler Glühhitze nach: $CuSO_4 + C = Cu + SO_2 + CO_2$; in heftiger Rothglut bleibt ein Gemenge von Cu und Cu_2S (Gay-Lussac, J. pr. **11**. 69). CO reduzirt es wie H (Stammer, P. A. **82**. 136). In Glycerin lösl. mit smaragdgrüner Farbe (Guthrie, Phil. Mag. [5] **6**. 105).

$CuSO_4.H_2O$ entsteht beim Erwärmen von $CuSO_4.5H_2O$ auf 38° im Vakuum als grünweisse, zerreibliche Masse, verliert das H_2O erst bei 221 bis 242°, und färbt sich dabei weiss (Graham, Phil. Mag. **6**. 419). Durch Kochen von $CuSO_4 + 5H_2O$ mit absolutem Alk. werden nicht, wie gewöhnlich angegeben, 2 Mol. H_2O, sondern 4 Mol., bei längerem Kochen unter Erneuerung des Alk. sogar noch mehr H_2O entzogen (Cross, Ch. N. **44**. 209). Die Bildungswärme für ($CuSO^4,H^2O$) = 6460 cal.; die Lösungswärme = 9340 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 320). Spez. Vol. = 54,3 (Thorpe und Watts, Soc. **37**. 102).

$CuSO_4.2H_2O$ bildet sich beim Trocknen von $CuSO_4.5H_2O$ zwischen 19 und 21° im Vakuum während 7 Tagen (Graham l. c.). Die Bildungswärme für $Cu(OH)_2 + H_2SO_4$ = 21000 cal. (Berthelot, C. r. **77**. 24); die Lösungswärme = 6090 cal. (Thomsen, J. pr. [2] **18**. **1**). Spez. Vol. 67,0 (Thorpe und Watts l. c.). Aus Bestimmungen der Dissociationsspannungen bei 45, 78 und 220° erfolgt die Nichtexistenz dieses Hydrates (Lescoeur, Bl. [2] **46**. 285).

$CuSO_4.3H_2O$ entsteht beim Aufbewahren von $CuSO_4.5H_2O$ in trockener Luft bei 25 bis 30° als bläuliches, amorphes Pulver; im Vakuum vollkommen unveränderlich, während das gewöhnliche Hydrat $CuSO_4.5H_2O$ unter gleichen Umständen $4H_2O$ verliert (Magnier de la Source, C. r. 83. 899); auch durch Erhitzen einer Lsg. von $CuSO_4.5H_2O$ auf 108 bis 110°; muss in einem Rohre eingeschlossen aufbewahrt werden, da an der Luft Rückbildung von $CuSO_4.5H_2O$ eintritt (Étard, C. r. **104**. 1614). Der beobachteten Dissociationsspannung zufolge existirt dieses Salz wirklich (Lescoeur l. c.). Die Lösungswärme für $CuSO_4.3H_2O = 2840$ cal. (Thomsen, J. pr. [2] **18**. 1). Spez. Vol. = 80,0 (Thorpe und Watts l. c.).

$CuSO_4.5H_2O$; MG. 248,80; 100 Thle. enthalten 31,81 CuO, 32,10 SO_3, 36,09 H_2O; ist wahrscheinlich schon lange bekannt, wird sicher bei Geber und Basilius Valentinus erwähnt. Die Darstellung im Kleinen lehrten zuerst van Helmont 1644 und Glauber 1648. Wird im gewöhnlichen Verkehre als Kupfervitriol, auch blauer, cyprischer Vitriol bezeichnet.

Vorkommen. Natürlich als Chalkanthit.

Bildung und Darstellung. Aus Cu und wässeriger Lsg. von SO_2 bei Luftabschluss nach langer Zeit entprechend: $2Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + CuS$ (Barruel, J. Ph. **20**. 15). Beim Erhitzen von Cu mit H_2SO_4 neben SO_2 und Cu_2S; dieselbe Reaktion erfolgt auch bei gewöhnlicher T., jedoch viel langsamer (Barruel l. c.); auch bei Anwendung von ganz verd. H_2SO_4 ist nach hinreichend langer Zeit die Bildung von $CuSO_4$ noch nachweisbar (Davy, N. Edinb. Phil. J. **8**. 229). Bei Luftzutritt oder bei Gegenwart von HNO_3 wird Cu auch in verd. H_2SO_4 schnell gelöst, Cu_2S gibt beim Erhitzen an der Luft $CuSO_4$ und CuO. Durch Lösen von CuO, Kupferhammerschlag, $CuCO_3$ u. s. w. in verd. H_2SO_4; besonders rein aus künstlichem Atakamit $CuCl_2.3CuO.1,5H_2O$ (Baubigny, C. r. **97**. 854). Aus den wasserärmeren Hydraten in mit Wasserdampf ges. Atm.; die Bildung ist durch keine einfache Kurve darstellbar (Cross, Ch. N. **44**. 209, **49**. 220). Zur Darstellung im Grossen wird Cu der gleichzeitigen Einwirkung von verd. H_2SO_4 und Luft überlassen; besonders rasch erfolgt die Bildung durch Berieselung von Cu-Granalien in Pb-Gefässen von oben mit verd. H_2SO_4 und Einpressen von Luft und Wasserdampf von unten; dabei werden Ag und Au nicht gelöst (Haege und Cap-Kupfergesellschaft, Ch. Soc. Ind. **9**. 1134). Durch Rösten von natürlichem oder künstlichem CuS und Ausziehen des gebildeten $CuSO_4$ mit H_2O; ebenso beim Rösten von Cu-haltigem FeS_2; vergl. Darstellung von Cu auf nassem Wege.

Eigenschaften. Kryst. aus H_2O in lasurblauen, durchsichtigen, triklinen Kombinationen; über Formen vergl. Naumann, Krystallographie, auch die bekannten Lehr- und Handbücher der Mineralogie; aus mit anderen Vitriolen vermischten Lsgn. kryst. es bei mindestens $7CuSO_4$ auf 1 $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$ triklin, bei wenigstens 1 $MgSO_4$ oder $ZnSO_4$ auf 1 $CuSO_4$ in den Formen des $FeSO_4$; $CuSO_4$ und $FeSO_4$ kryst. mit einander; wenn 18 $CuSO_4$ auf 1 $FeSO_4$, triklin, mit weniger $CuSO_4$ monoklin (Rammelsberg, P. A. **91**. 321); schon mit 8 $CuSO_4$ auf 1 $FeSO_4$ triklin (Weltzien, A. **91**. 293); vergl. Weltzien (l. c.) auch wegen Zusammenkrystallisiren mit $ZnSO_4$, $NiSO_4$. Krystallisation

mit $K_2Cr_2O_7$ zusammen (Brügelmann, J. 1882. 2; 1883. 6) findet nicht statt, sondern es kryst. zuerst $CuSO_4.K_2SO_4$, dann fast reines $CuSO_4$, CrO_3 bleibt in Lsg. (Marignac, Bl. [2] 41. 541; Kopp, B. 1885. 1105). SG. 2,274 (Kopp), 2,286 (Filhol), 2,242 bis 2,290 bei 3,9° (Playfair und Joule), 2,302 (Buignet), 2,26 (Schiff); durch Bestimmung in einem besonderen, dem Volumenometer von Kopp und Regnault ähnlichen Apparate = 2,330 (Rüdorff, P. A. [2] 6. 288), 2,263 (Schröder, J. pr. [2] 19. 275). Ueber Beziehungen zwischen SG. und AG. siehe bei Groshans (Phil. Mag. [5] 18. 405). Spez. Vol. 109,1 (Thorpe und Watts, Soc. 37. 102). Verwittert an trockener Luft oberflächlich (vergl. Pape, P. A. 133. 364); die Kryst. aus freie H_2SO_4 enthaltenden Lsgn. verwittern viel schneller als solche aus neutralen Lsgn. (Baubigny und Péchard, C. r. 115. 171); über Verwitterungsfiguren siehe bei Blasius (Z. Kryst. 10. 221); geht durch längeres Verweilen in trockener Atm. sowie durch mässiges Erwärmen im Vakuum in die wasserärmeren Sulfate (siehe bei diesen) über. Ueber Wärmeleitungsfähigkeit siehe bei Graetz (P. A. [2] 18. 79); über Wärmeleitungsfiguren bei Röntgen (Z. Kryst. 3. 17); Spez. Wärme und Molekularwärme bei Pagliani (P. A. [2] Beibl. 6. 16). Ueber optische Konstanten vergl. Pape (P. A. Ergb. 6. 35); das von einer spiegelnden Fläche eines Kryst. auf ein polirtes Pt- oder Stahlblech reflektirte Sonnenlicht zeigt die Farbe des metallischen Cu (Stolba, J. 1873. 275). Die Bildungswärme ist für $(CuSO^4,5H^2O) = 18550$ (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für jedes Mol. $H_2O = 3710$ cal. (Thomsen l. c.), nach anderer Methode bestimmt 3340 cal. (Frowein, O. 1. 5, 362); die Neutralisationswärme $(CuO,H^2SO^4Aq) =$ 18800 cal. (Thomsen l. c.).

Lösl. in H_2O; 1 Thl. des Salzes löst sich bei

	4	19	31	37,5	50	62,5	75	87,5	100	104°
in	3,32	2,71	1,84	1,7	1,14	1,27	1,07	0,75	0,55	0,47 Thln. H_2O

(Brandes und Firnhaber); bei 17,5° in 2,412 Thln. (Karsten).

Nach Poggiale (A. ch. [3] 8. 463) lösen 100 Thle. H_2O bei

9	10	20	30	40	50°
31,61	36,95	42,31	48,81	56,90	65,83 Thle. kryst. Salz

60	70	80	90	100°
77,39	94,60	118,03	156,44	203,32 Thle. kryst. Salz

Nach Étard (C. r. 104. 1614) zeigt sorgfältig gereinigtes $CuSO_4 + 5H_2O$ nicht eine, sondern zwei Löslichkeitskurven; eine für T. zwischen —2 bis +55°, entsprechend der Formel $S = 11,6 + 0,2614\,t$, die andere für T. zwischen +55 bis +105°, entsprechend $S = 26,5 + 0,3700\,t$; die Ursache dieser ungleichen Löslichkeit ist in der Bildung des basischen Salzes $3CuSO_4.4CuO.12H_2O$ gelegen. Zwischen 103 und 105° beginnt eine neue Kurve $S = 45,0 - 0,0293\,t$, die Abnahme der Löslichkeit ist durch die Bildung des Salzes $CuSO_4.3H_2O$ bedingt. Durch verd. H_2SO_4 wird die Löslichkeit derart vermindert, dass 1 Mol. H_2SO_4 12 Mol. H_2O unwirksam macht; ein Hydrat $H_2SO_4 + 12H_2O$ ist jedoch weder thermisch, noch sonstwie nachweisbar (Engel, C. r. 104. 506). Nach Tobler (A. 95. 193) lösen 100 Thle. H_2O bei 0° 17 Thle., bei 20° 24,3 Thle., bei 35° 28,6 Thle.,

bei 54° 36,1 Thle. wasserfreies Salz; die bei 11 bis 14° ges. Lsg. enthält 16,23 Thle. wasserfreies Salz (v. Hauer, J. pr. 103. 114). Ges. Lsg. von $CuSO_4.5H_2O$ gefriert bei —0,2° (Rüdorff, P. A. 122. 341). In 100 Thln. H_2O lösen sich bei 15,8° 20,7 Thle. $CuSO_4.5H_2O$ neben 15,9 Thln. $Na_2SO_4.10H_2O$; bei 15° 20,5 Thle. $CuSO_4.5H_2O$ und 13,4 Thle. $Na_2SO_4.10H_2O$ jedes für sich (Rüdorff, P. A. 148. 456, 555); über den Einfluss anderer Salze auf die Löslichkeit vergl. auch Pfaff (A. 99. 224), Diacon (Mém. de l'acad. des sc. de Montpellier 6. 1, 45), Engel (C. r. 102. 113). — SG. der Lsg. auf wasserhaltiges und wasserfreies Salz bezogen ist nach Favre und Valson (C. r. 79. 968, 1036), wie bei $CuCl_2.2H_2O$ nachzusehen, für

	$Cu_4SO_4.5H_2O$ p = 125, t = 23,3°			$CuSO_4$ p = 80, t = 23,3°		
N	D	V	v	D	V	v
1	1,076	1046	46	1,080	1000	0
2	1,142	1095	49	1,154	1005	5
3	1,200	1145	50	1,225	1012	7

SG. der Lsg. bei 15,55° 1,1357 (Mac Gregor, P. A. [2] Beibl. 9. 620). Aeltere Angaben siehe bei Michel und Krafft (A. ch. [3] 41. 471), Schiff (A. 108. 326), Gerlach (D. 181. 129). Ueber Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit siehe bei Sorby (Proc. R. Soc. 12. 538). Die Lösungswärme für 1 Aeq. bei 7,7° = —1259 cal., bei 19,0° = —1274 cal. (Favre, C. r. 77. 101); für $(CuSO^4.5H^2O)$ = —2750 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320). Die Volumänderung von H_2O beim Lösen von $CuSO_4$, sowie die dabei entwickelte Wärme sind nach Favre und Valson (C. r. 77. 802), wenn P das Aeq. des wasserfreien Salzes = 80, D das SG. = 3,707, V das Vol. von 1 Aeq. $= \frac{P}{D}$ = 21,6, d das SG. einer Lsg. von 1 Aeq. auf 1 l = 1,0776 bedeuten, zu finden: die Vol.-Vergrösserung von 1 l H_2O durch Lösen von 1 Aeq. v = 2,3 ccm; V—v = 19,3 ccm; $\frac{V-v}{V} = 0,89$; C = (V—v) = 146217 cal.; c' die beim Auflösen des Salzes ermittelte Wärmeentwickelung = 8198 cal.; C—c' die innere Arbeit = 138019 cal. Ueber Dampfspannung und Konstitution der Lsg. vergl. Emden (P. A. [2] 31. 145). Die Verminderung der Dampfspannung einer Lsg. von 25 g $CuSO_4.5H_2O$ auf 100 g H_2O bei 30° = 12 mm H_2O (Moser, A. B. 1878. 868). Ueber Wärmeleitung in Lsg. siehe Weber (Vjschr. Züricher Naturf.-Gesellsch. 1879. Heft 2, 3, 4). Der Diffusionskoeffizient bei 10° 0,21 (Schuhmeister, A. W. 79. 2. Abth. 603); über Diffusion vergl. Long (P. A. [2] 9. 613). Ueber Vol.-Aenderung einer Lsg. und dabei eintretende Kontraktion beim Mischen mit Lsg. von K_2SO_4 siehe bei Nicol (Soc. 43. 135); über Entstehung übersättigter Lsg. bei Gegenwart von ausgeschiedenen Kryst. bei Pickering (Ch. N. 47. 85); über Zähigkeit der Lsg. bei Wagner (P. A. [2] 18. 259); über Molekularvol. der Lsg. bei Nicol (Phil. Mag. [5] 18. 179). Die thermische Ausdehnung der Lsg. ist bei niedriger T. grösser als die von H_2O; bei steigender

T. nimmt die Differenz der beiden Grössen ab; bei hinreichend hoher T. werden diese Grössen für Lsgn. verschiedener Konzentration (0,28 bis 26,11 %) gleich; das Maximum der Kontraktion tritt bei einer Lsg. mit 1,34% wasserfreien Salzes ein (Mac Gregor, P. A. [2] Beibl. 9. 620); die Kontraktion einer Lsg. von 20,92 Thln. wasserfreien Salzes in 100 Thln. H_2O beim Mischen mit dem gleichen Vol. H_2O = 0,218 % (Broom, P. A. [2] Beibl. 10. 604). Ueber thermoelektrische Kraft in wässeriger Lsg. vergl. Bouty (C. r. 90. 917); über galvanische Polarisation Zahn (P. A. [2] 28. 498); über innere Reibung und Leitungsvermögen Arrhenius (O. 1. 285); über Leitungsfähigkeit auch Jäger (M. 8. 721); über das Maximum der Leitungsfähigkeit sehr verd. Lsgn. Sack (P. A. [2] 43. 212); über elektromotorische Verdünnungskonstante Miesler (M. 8. 193); über Wärmetönung bei der Elektrolyse Boltzmann (M. 8. 230); über Elektrolyse siehe auch Truchot (C. r. 97. 92) und Renard (l. c. 101. 757). Die Lsgn. von $CuSO_4$ absorbiren das Licht, die Konzentration der Lsgn. ist dabei ohne Einfluss; mit abnehmender Konzentration wird das Spectrum denjenigen von $CuCl_2$- und $Cu(NO_3)_2$-Lsgn. immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] 33, 317). Die Löslichkeit in absolutem Methylalkohol ist gering; wasserhaltiges $CuSO_4$ löst sich nicht; deshalb entzieht wasserfreies $CuSO_4$ dem Methylalkohol selbst H_2O (Klepl, J. pr. [2] 25. 526). Kupfervitriol hat antiseptische Eigenschaften, soll Phenol und Chlorkalk an Wirksamkeit übertreffen (Burcq, C. r. 95. 862); 1 l neutraler Bouillon geht bei einem Gehalt von 0,9 g $CuSO_4.5H_2O$ nicht in Fäulniss über (Miquel, Mon. scient. [3] 14. 170); die Wirkung auf Bakterien ist sehr bemerklich, die auf Schimmelpilze gering (Chamberland, Ch. C. 1887. 1259). Ueber Verwendung zur Zerstörung der Peronospora vergl. Freda (Staz. sperim. agric. ital. 16. 450, 748) und Sestini (l. c. 750).

In höherer T. bei 180° verliert das wasserhaltige Salz 4,715 Mol. H_2O, den Rest erst über 200° (Latschinoff, Ch. C. 1888. 1570); vergl. auch bei $CuSO_4$ und $CuSO_4.H_2O$; für eine bestimmte T. ist keine konstant bleibende Spannung zu beobachten (Naumann, B. 1874. 1573; Wiedemann, P. A. 153. 612; Weinhold, J. 1873. 53, 113; Kraut, J. 1874. 108); eine solche soll doch statthaben (Müller-Erzbach, P. A. [2] 23. 607); an durch H_2SO_4 ausgetrocknete Luft wird in den ersten Tagen kein H_2O abgegeben, bei 17° steigt die Spannung sodann auf 0,04 bis 0,05, wobei 2 Mol. H_2O verdunsten, nimmt rasch ab auf 0,0015 bis 0,0027; schliesslich sind mehr als 2 Mol. H_2O noch vorhanden. 10 Monate lang der Wirkung grösserer Mengen von entwässertem KOH ausgesetzt, enthält der Rückstand noch 1,66 Mol. H_2O (Müller-Erzbach, P. A. [2] 26. 400). Gepulvertes $CuSO_4.5H_2O$ gibt auch über H_2SO_4 H_2O ab; sobald 1 % abgegeben ist, geht die Abgabe weiterer 14 % (15 % = $2H_2O$) rasch; nach Befeuchten des gepulverten Salzes mit einigen Tropfen Alk. erfolgt Abgabe von H_2O über H_2SO_4 bald nach dem Verdunsten des Alk. Erhitzen des Salzes auf 75° während einiger Minuten veranlasst die Abgabe von H_2O über H_2SO_4 sofort (Latschinoff, Ж. 20. [1] 657, 707). O wird beim gleichzeitigen Einleiten von SO_2 und O durch auf dem siedenden Wasserbade stehende Lsg. von 3,11 % $CuSO_4.5H_2O$ derart auf SO_2 übertragen, dass die gebildete Menge H_2SO_4 gleich 90% der

im Salze vorhandenen ist; nach längerer Dauer wird pro $1 CuSO_4$ in Lsg. nur $0,23 H_2SO_4$ gebildet (Lothar Meyer, B. 1887. 3058). HCl in wässeriger Lsg. löst, wenn wenigstens 2HCl auf $1 CuSO_4$ vorhanden, unter T.-Verminderung von ca. 17°; die Lsg. gibt Kryst. von $CuCl_2$, H_2SO_4 wird frei. Bei Einwirkung von gasförmigem HCl werden unter Freiwerden des H_2O schnell mehr als 2HCl absorbirt, die Masse wird grün, wo sie sich stärker erh., braun, raucht stark, ist zerfliesslich (Kane, A. ch. 72. 277); es entstehen bei gewöhnlicher T. zuerst $CuSO_4 . 5 H_2O + 3 HCl$, weiterhin $CuSO_4 . 2 H_2O + 2 HCl$, aus dem durch Ueberleiten von Luft $CuSO_4 . H_2O + 0,12 HCl$ wird (Latschinoff l. c.); bei 100° bilden sich zuerst $CuSO_4 . 0,25 H_2O + 2 HCl$, weiterhin $CuSO_4 . 0,25 H_2O + HCl$ (Latschinoff l. c.). SO_2 bildet das rothe $Cu_2O . CuO . (SO_2)_2$, siehe dort. NH_3 verdrängt aus $CuSO_4 . 5 H_2O$ alles H_2O; die Reaktion ist nicht umkehrbar (Latschinoff). NH_4Cl setzt sich mit gelöstem $CuSO_4$ in $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2$ und $CuCl_2$ um (Vogel; Karsten). NaCl bildet $Cu(Na)_2(SO_4)_2$ und $CuCl_2$ (Boussingault, A. ch. 51. 390); KNO_3 und $NaNO_3$ geben $CuK_2(SO_4)_2$ und $Cu(NO_3)_2$. Eisessig fällt gelöstes $CuSO_4$ vollständig (Persoz).

Anwendung. Zur Darstellung vieler Kupferpräparate, in der Färberei und Zeugdruckerei, zum Konserviren von Holz, als antiparasitäres Mittel in Gärtnerei und Landwirthschaft, zum Beizen des Getreides vor dem Säen, zur Füllung galvanischer Elemente, zum Verkupfern, zur Darstellung von Cl im Deacon'schen Prozess, zum Färben des Goldes, als Arzneimittel.

Basische Kupfersulfate. $\mathbf{8 CuO . SO_3 . 12 H_2O}$ entsteht durch Fällen von $CuSO_4$-Lsg. mit KOH bis zur vollständigen Ausscheidung des Cu bei noch nicht alkalischer Reaktion der Flüss. als apfelgrünes, in höherer T. unter Verlust von H_2O sich blau färbendes Pulver. Bei 149° entweichen $6 H_2O$, der Rest bei 260°. Färbt sich bei Wiederaufnahme des H_2O wieder grün (Kane, A. ch. 72. 269). Nach Smith (Phil. Mag. 23. 196) und Kühn (A. P. [2] 50. 281) nicht darstellbar.

$\mathbf{5 CuO . SO_3 . 6 H_2O}$ fällt aus nicht verd. Lsg. von $CuSO_4$ mit KOH in geringem Ueberschuss als hellblauer Niederschlag; wird durch Verlust von $2 H_2O$ in der Wärme olivengrün (Smith l. c.).

$\mathbf{4 CuO . SO_3 . 3 H_2O}$ entsteht durch Fällen von $CuSO_4$-Lsg. mit KOH bis zur eben vollständigen Ausscheidung des Cu; auch bei unvollständiger Fällung mit Na_2CO_3 (Smith l. c.). Durch Erhitzen von $4 CuO . SO_3 . 5 H_2O$ auf 200 bis 240° (Smith). Durch Zerlegung von $2 CuO . SO_3$ durch kaltes H_2O bei Vermeidung jeder T.-Erhöhung, und Trennung des unlösl. $4 CuO . SO_3$ von dem in Lsg. gehenden $CuSO_4$ (Roucher, J. Pharm. [3] 37. 250). Grüner Niederschlag.

$\mathbf{4 CuO . SO_3 . 3,5 H_2O}$ entsteht durch Mischen der siedenden Lsgn. von $CuSO_4$ und der Acetate von K, Na, NH_4, Mg, Zn, Cd, Mn, Co und Ni nach: $4 CuSO_4 + 6 C_2H_3KO_2 + 3 H_2O = 4 CuO . SO_3 + 3 K_2SO_4 + 6 C_2H_4O_2$; der Niederschlag entsteht auch schon bei gewöhnlicher T., jedoch nicht durch die Zn-, Co- und Ni-Salze. Wie Natriumacetat wirken auch die Na-Salze der Ameisensäure, Propionsäure und Valeriansäure. Entsteht auch aus Kupferacetat und den siedenden Lsgn. der Sulfate von K, Na, NH_4, Ca, Sr, Mg, Zn, Cd, Ag, Mn, Co und Ni; ferner aus $CuSO_4$ und Kupferacetat. Anfangs flockiger, dann körniger.

hellgrüner Niederschlag; trocken, in Farbe dem Schweinfurter Grün sehr ähnlich; verliert, wenn lufttrocken, bei 100° nur Spuren von H_2O; unlösl. in H_2O, llösl. in verd. Säuren, auch Essigsäure; in Lsg. von $CuSO_4$ spurenweise lösl.; unlösl. in Natriumacetat, scheidet beim Kochen damit $3CuO.H_2O$ ab (Casselmann, Fr. 4. 24).

$4CuO.SO_3.4H_2O$ kommt natürlich als Langit in sehr kleinen rhombischen Kryst. vor; SG. 3,48 bis 3,50; blau bis grünlichblau; glasglänzend. Entsteht bei der Fällung von $CuSO_4$-Lsg. mit ungenügendem KOH, bei 6KOH auf $4CuSO_4$ reagirt die Flüss. noch nicht alkalisch (Kühn l. c.; auch Pickering, Ch. N. **47**. 181). Auch beim Kochen eines grossen Ueberschusses von $CuSO_4$ mit wenig KOH und völligem Auswaschen des Niederschlages (Field, Phil. Mag. [4] **24**. 123). Durch Fällung mit ungenügendem NH_3 (Vogel und Reischauer, N. J. Pharm. **11**. 3); durch Zersetzung von $CuSO_4$ mit einem Acetat oder mit $Cu(OH)_2$ (Pickering l. c.), durch mässiges Erhitzen von $CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$ und Behandeln des entstehenden grünen Pulvers mit H_2O (Kane l. c.). Getrocknet mehr grün als blau, bei 150° von konstantem Gewichte, verliert über 150° H_2O (Kühn l. c.). Glänzend grünes Pulver (Field).

$4CuO.SO_3.5H_2O$ entsteht aus sehr verd. $CuSO_4$-Lsg. mit Alkali, bis zur eben alkalischen Reaktion (Smith l. c.).

$4CuO.SO_3.16H_2O$ wird beim Lösen von CuO in Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ bis zur Sättigung und Eingiessen der Lsg. in kaltes H_2O gebildet (Andrée, C. r. **100**. 1138).

$7CuO.2SO_3.5H_2O$ findet sich natürlich als Brochantit; rhombisch; SG. 3,78 bis 3,79; glasglänzend, smaragd- bis schwarzgrün, durchsichtig bis durchscheinend, Zusammensetzung etwas schwankend. Wird durch Erhitzen von $7CuO.2SO_3.7H_2O$ auf 250° als hellgrünes Pulver erhalten (Reindel, J. pr. **100**. 1). In $CuSO_4$-Lsg. eingelegter Kalkstein bedeckt sich mit warzenförmigen Kryst. (Becquerel, C. r. **34**. 573); entsteht beim Auflösen von $CuSO_4$ in Brunnenwasser durch Einwirkung des gelösten $CaH_2(CO_3)_2$ (Grimbert und Barré, J. Ph. [5] **21**. 414). Durch Kochen von CuO mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen des Rückstandes mit H_2O hinterbleibt ein dem Brochantit sehr ähnlicher Körper (Tüttschew, Z. **1870**. 109). Die Zersetzung mit H_2O in Gegenwart von $MgCO_3$ bei 240 bis 250° liefert CuO, zumeist in Pseudomorphosen nach Brochantit, neben durch Mg neutralisirter H_2SO_4 (Rousseau und Tite, C. r. **113**. 191).

$7CuO.2SO_3.6H_2O$ entsteht beim Zusatz von sehr verd. NH_3 zu konz. Lsg. von $CuSO_4$ bis zur Bildung eines Niederschlages, Abfiltriren desselben und vollständige Fällung des Filtr. Feinkörniges, bläulichgrünes, undeutlich krystallin. Pulver, bei 280 bis 290° missfärbig, bei 320° unschön dunkelgrün, gibt bei dunkler Rothglut wasserfreies $7CuO.2SO_3$ (Habermann, M. 5. 432).

$7CuO.2SO_3.7H_2O$ wird durch Zusatz von frisch bereiteter KOH-Lsg. zu siedender, auch nur auf 40 bis 50° erw., überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. erhalten; die zuerst entstehenden schwarzen Flocken verwandeln sich in einen blaugrünen Niederschlag (Reindel l. c.); aus $Cu(OH)_2$ und frisch gefälltem $CuCO_3$ beim Stehen unter $CuSO_4$-Lsg. (Proust, Gehl. A. **6**. 567). Schwarzes $3CuO.H_2O$ bildet dabei ein feines, blass bläulichgrünes Pulver $18CuO.7SO_3.28H_2O$ (Roucher, J. Ph. [3] **37**. 249). Beim Verdampfen von mit CuO ges. Lsg. von

$CuSO_4$ entstehen vierseitige, zugespitzte Säulen, heller als $CuSO_4$ (Leblanc, J. Phys. 55. 301; Hünfeld, Schw. 50. 342); lebhaft grüne, rhombische Prismen, auch krystallin. Krusten (Roucher l. c.; auch Thomson, A. phil. **17**. 244). Auch durch Fällen von $CuSO_4$ mit unzureichendem KOH oder NH_3 in der Kälte (Proust, A. ch. 32. 34; Kühn, Schw. **60**. 343; Berzelius, Gilb. **40**. 300). Aus mit NH_3 übersättigter Lsg. von $CuSO_4$ beim Stehen an der Luft (Kühn l. c.). Bei der Einwirkung von heissem H_2O auf $CuK_2(SO_4)_2$ oder beim Kochen von $CuSO_4$-Lsg. mit Lsg. von K_2SO_4 (Reindel l. c.; Brunner, P. A. 15. 477; Kühn, A. P. [2] 50. 281). Beim Erwärmen von Lsg. von $CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$ mit metallischem Cu; aus $4CuO.SO_3.16H_2O$ durch Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$; durch Erhitzen von in $(NH_4)_2SO_4$ gelöstem CuO mit H_2O im geschlossenen Rohre auf 200°; aus ges. Lsg. von $CuSO_4$ und Cuprammoniumsulfat bei gewöhnlicher T. oder beim Erhitzen im Rohre auf 150° (Andrée, C. r. **100**. 1138). Blaugrünes Pulver, verliert bis 200° kein H_2O, bei 250° 2 Mol.; bei höherer T. zerfällt es, so dass $CuSO_4$ daraus lösl. wird (Proust, Reindel); durch kaltes H_2O unverändert, durch Erhitzen mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. theilweise zur blauen Flüss. lösl. (Andrée l. c.).

$3CuO.SO_3.1,5H_2O$ entsteht beim Erhitzen einer konz. Lsg. von $CuSO_4$ auf 240 bis 250° als grüne, aus kleinen Körnern oder Warzen bestehende Krusten, in H_2O unlösl., llösl. in warmen Säuren; dem von Roucher (J. Ph. [3] **37**. 249) aus $2CuO.SO_3$ mit H_2O dargestellten Salze $3CuO.SO_3.2H_2O$ sehr ähnlich (Steinmann, B. **1882**. 1412).

$3CuO.SO_3.2H_2O$ entsteht beim Kochen der Lsg. von 2 Mol. $CuSO_4$ mit 1 Mol. ZnO (Brunner, Smith; Reindel, J. pr. **102**. 204); auch durch Kochen der Lsg. von $CuK_2(SO_4)_2$ mit H_2O oder von $CuSO_4$ mit K_2SO_4 (Persoz, A. ch. [3] 25. 279); durch Erhitzen von $CuSO_4$ mit H_2O im Rohre auf 200° (Shenstone, Soc. **47**. 375); durch heisses H_2O aus $2CuO.SO_3$ (Roucher l. c.); durch Fällung von überschüssiger, siedender $CuSO_4$-Lsg. mit Na_2CO_3, Ammoniumsesquikarbonat oder basischem $MgCO_3$ (Reindel l. c.). Blass blaugrün (Reindel), schöne, grüne, rhombische Kryst. (Shenstone); unlösl. in H_2O, lösl. in verd. H_2SO_4, bis 190° unveränderlich (Shenstone), bis 270° (Reindel l. c.).

$6CuO.2SO_3.5H_2O$ bildet sich durch Fällen von überschüssiger, siedender $CuSO_4$-Lsg. mit NH_3 und vollständiges Auswaschen (Reindel); aus $2CuO.SO_3$ an feuchter Luft neben $CuSO_4$ (Roucher l. c.); in geringer Menge beim Kochen einer neutralen wässerigen Lsg. von $CuSO_4$ (Pickering, Ch. N. **47**. 181); auch beim Einhalten gewisser Gewichtsverhältnisse mit Na_2CO_3 (Habermann, M. **4**. 787). Beim Erhitzen einer ges. Lsg. von $CuSO_4$ mit Dimethyl- oder Diäthylanilin als blaugrüner Niederschlag (Marchlewski und Sachs, Z. anorg. Ch. **1**. 405); schön blaugrün (Reindel), grünlichblau (Pickering l. c.); bis 270° unverändert; wird in höherer T. zersetzt (Reindel, Marchlewski und Sachs l. c.).

$8CuO.3SO_3.10H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Chinolin auf $CuSO_4$-Lsg. als hellgrüner Niederschlag, der sich schon bei 200° zersetzt (Marchlewski und Sachs l. c.).

$5CuO.2SO_3.6H_2O$ findet sich natürlich als grüner Anflug nadelförmiger, mikroskopischer Kryst. auf Porzellanjaspis in Planitz bei Zwickau, wahrscheinlich mit Herrengrundit identisch (Weissbach, J. Min. 1883. 2. 120).

$2CuO.SO_3$ entsteht beim längeren Erhitzen von $CuSO_4$ bis zum Rothglühen; orangegelbes, amorphes Pulver, in trockener Luft unveränderlich, geht an feuchter Luft oder mit siedendem H_2O in $3CuO.SO_3.2$ resp. $2{,}5H_2O$ über (Roucher l. c.).

Verbindungen des $CuSO_4$ mit Sulfaten. **$CuSO_4.K_2SO_4.6H_2O$** findet sich natürlich als Cyanochroit in den Laven des Vesuvs, wird erhalten durch Mischen der Lsgn. der beiden neutralen Salze oder Lösen von CuO oder $CuCO_3$ in der Lsg. von $KHSO_4$ und Krystallisiren. Blassblaue, monokline Kryst., mit den Salzen der Reihe $\overset{II}{R}SO_4.\overset{I}{R}_2SO_4.6H_2O$ isomorph (Mitscherlich); Krystallformen siehe bei Brooke (A. Phil. 23. 118). SG. 2,137 (Kopp); 2,164 bei 3,9° (Joule und Playfair), 2,137 (Schiff). Gibt bei 100° an der Luft 3 Mol. (Graham, Phil. Mag. 4. 418), in höherer T. alles H_2O ab, verwandelt sich dabei in eine zerreibliche, fast farblose Masse, die in Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmilzt (Vogel) und zur blauen Masse erstarrt (Graham l. c.; Böttger, P. A. 50. 43; Pierre, A. ch. [3] 16. 251). An feuchter Luft nimmt das trockene Salz wieder H_2O auf. Die Bildungswärme für $(CuSO^4,K^2SO^4) = 20000$ cal., für $(CuSO^4,K^2SO^4,6H^2O) = 22990$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für jedes Mol. H_2O werden im Mittel 3828 cal. entwickelt (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1). In H_2O llösl.; die Lsg. scheint nicht das Doppelsalz, sondern ein Gemenge der Komponenten zu enthalten, da $CuSO_4.5H_2O$ beim Lösen in H_2O, wie in Lsg. von K_2SO_4 die gleiche Wärmeentwickelung zeigt, und die Fällungswärme des Doppelsalzes mit $BaCl_2$ gleich ist der Summe der Fällungswärmen der beiden Komponenten (Favre und Valson, C. r. 77. 907); vergl. auch das folgende Salz. Die Lösungswärme für $CuK_2(SO_4)_2.nH_2O$ ist für $n = 0$ $+7909$ cal., $n = 1$ $+4055$ cal., $n = 2$ $+446$ cal., $n = 3$ -2634 cal., $n = 4$ -5010 cal., $n = 5$ -9176 cal., $n = 6$ -11900 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 18. 1); später wurden gefunden für $CuK_2(SO_4)_2$ $+9400$ cal., für $6H_2O$ enthaltendes -13570 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 320); für H_2O-freies Salz $+9709$ cal., für Salz mit $6H_2O$ -13728 cal. (Pickering, Soc. 49. 260).

$4CuO.K_2O.4SO_3.4H_2O$ scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. des vorigen auf 60 bis 100° als hellgrünes, undeutlich krystallin. Pulver ab; ist mit wenig kaltem H_2O zu waschen und zwischen Papier zu pressen; die Lsg. enthält das vorige Salz (Brunner, P. A. 15. 476). Hinterlässt bei wiederholtem Auskochen mit H_2O ein Gemenge mehrerer basischer Cuprisulfate (Brunner), $3CuO.SO_3.2H_2O$ (Persoz), $7CuO.2SO_3.7H_2O$ (Reindel).

$CuSO_4$ und Na_2SO_4. Eine gemischte Lsg. von $CuSO_4.5H_2O$ und $Na_2SO_4.10H_2O$ lässt jedes Salz getrennt kryst.; bei Anwendung von $NaHSO_4$ kryst. anfangs ebenfalls die getrennten Salze, später aber ein unbeständiges Doppelsalz mit wahrscheinlich 2 Mol. H_2O; verhält sich wie das K-Salz, wird durch H_2O leicht in seine Komponenten zerlegt (Graham, Phil. Mag. 4. 420).

$CuSO_4$ und Li_2SO_4. Es scheint kein Doppelsalz zu bestehen (Rammelsberg, A. B. 1848. 385).

$CuSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ entsteht durch Krystallisation der gemischten Lsgn. der beiden K[illegible] [illegible] $CuSO_4$ und NH_4Cl, [illegible] das Doppel[illegible] [illegible]g. bleibt (Vogel,

J. pr. 2. 194). Hellblaue, in H_2O llösl., monokline Kryst., mit den gleich zusammengesetzten Doppelsulfaten anderer Metalle isomorph; Krystallformen bei Miller (Phil. Mag. [3] 6. 105; auch Murmann und Rotter, A. W. **34**. 2. Abth. 170). SG. 1,757 (Kopp). 1,894 bei 3,9° (Joule und Playfair), 1,931 (Schiff). Verwittern an trockener, warmer Luft (Vogel), verlieren bei 120° das gesammte H_2O (Rheineck, D. 202. 271), schmelzen beim Erhitzen unter Grünfärbung, Verlust von H_2O und $(NH_4)_2SO_4$, hinterlassen bei schwachem Glühen $CuSO_4$ (Rheineck l. c.). lösl. in 1,5 Thln. siedendem H_2O, daraus grösstentheils wieder kryst. (Vogel).

$CuSO_4.(K,NH_4)SO_4.6H_2O$ ist wie die anderen Doppelsalze darstellbar: SG. 2,035 (Schiff l. c.).

$CuSO_4.MgSO_4.14H_2O$. Das Gemisch der Lsgn. der beiden Salze kryst. bei Ueberschuss von $CuSO_4$ triklin mit $5H_2O$, bei Ueberschuss von $MgSO_4$ monoklin mit $7H_2O$ (Mitscherlich); in ges. Lsg. von $CuSO_4$ löst sich $MgSO_4$ auf, der ungelöst bleibende Ueberschuss geht allmählich in ein Doppelsalz über (Karsten); aus einer Lsg. von gleichen Mol. beider Salze kryst. das dunkelblaue trikline, mit mindestens 7Cu auf 1Mg und das hellblaue monokline mit 1Cu auf 1 oder mehr Mg (Rammelsberg, P. A. **91**. 321). Das Salz mit $14H_2O$ bildet schön himmelblaue Tafeln und Säulen, isomorph mit $FeSO_4.7H_2O$ (Vohl). SG. 1,813 (Schiff, A. **107**. 64).

$CuSO_4.2MgSO_4.21H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer ges. Lsg. von $CuSO_4$ mit so viel $MgSO_4$, als sie zu lösen vermag. Grosse Kryst., mit dem analogen Co-Salz isomorph (v. Hauer, P. A. **125**. 638).

$CuSO_4.7MgSO_4.56H_2O$, SG. 1,713 (Schiff l. c.), ferner die gemischten Doppelsalze:

$CuSO_4.MgSO_4.2K_2SO_4.6H_2O$;

$CuSO_4.MgSO_4.2(NH_4)_2SO_4.12H_2O$, blassblaue Kryst., isomorph mit $MgSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (Bette, A. **14**. 284), lichtblaue, monokline Säulen und Tafeln (Vohl, A. **94**. 57);

$CuSO_4.MgSO_4.K_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.12H_2O$, SG. 1,951 (Schiff l. c.);

$CuSO_4.2MgSO_4.K_2SO_4.2(NH_4)_2SO_4.18H_2O$, SG. 1,910 (Schiff l. c.).

$CuSO_4.3ZnSO_4.28H_2O$ bildet sich aus Lsgn. mit vorwiegendem $CuSO_4$ (Mitscherlich); bei mindestens 5Cu auf 1Zn (Rammelsberg l. c.) kryst. die beiden Salze triklin mit $5H_2O$, bei vorwiegend $ZnSO_4$ monoklin mit $7H_2O$. Das Salz mit 1Cu auf 3Zn wird im Grossen aus den Cu-Erzen von Chessy gewonnen; kryst. aus entsprechend gemischter Lsg. in grossen, hellblauen, monoklinen Prismen; bei 1Cu auf 1Zn kryst. zuerst zwei Drittel des Cu, dann dieses Salz (Lefort, A. ch. [3] **23**. 95; Nicklès l. c. 104). Verwittert an der Luft, verliert über H_2SO_4, auch bei 100 bis 120° alles Krystallwasser, wird weiss; ist erst über 300° ganz wasserfrei. 100 Thle. H_2O lösen bei 8° 80 Thle. Salz, bei 100° in allen Verhältnissen (Lefort l. c.).

$CuSO_4.2ZnSO_4.21H_2O$ entsteht beim Lösen von $CuSO_4$ in ges. $ZnSO_4$-Lsg. oder umgekehrt (Karsten); durch Zusatz von so viel $ZnSO_4$ zu ges. $CuSO_4$-Lsg., als diese zu lösen vermag, und freiwilliges Verdunsten; mit dem entsprechenden Co-Salz isomorph (v. Hauer, P. A. 125. 637).

$CuSO_4.ZnSO_4.12H_2O$ fällt aus dem Gemische der beiden übertigten Lsgn. durch Berührung mit einem Kryst. von tetragonalem SO_4 (Lecoq de Boisbaudran, C. r. **66**. 497).

$2(CuSO_4.ZnSO_4).H_2SO_4$ entsteht durch Mischen der möglichst konz. gn. der beiden Salze, Zusatz eines grossen Ueberschusses von H_2SO_4 d Erhitzen auf 200°; rosenfarbig, in H_2O anfangs unlösl., wird dann durch zersetzt (Étard, C. r. **86**. 1399). Ferner die gemischten ppelsalze:

$CuSO_4.ZnSO_4.2K_2SO_4.12H_2O$ (Bette l. c.);

$CuSO_4.ZnSO_4.2(NH_4)_2SO_4.12H_2O$ (Vohl l. c.);

$CuSO_4.ZnSO_4.MgSO_4.3K_2SO_4.18H_2O$ (Vohl l. c.).

$CuO.PbO.SO_3.H_2O$, natürlich als Linarit, ist monoklin. Krystallmen bei Hessenberg (Min. Notizen 7), Kokscharow (Min. Russl. 139), Peters (A. W. **44**. 2. Abth. 168), glas- bis diamantglänzend, f azurblau. SG. 5,3 bis 5,45; Analysen bei Brooke (A. Phil. [2] **4**. 7), Thomson (Phil. Mag. [3] **17**. 402), v. Kobell (J. pr. **83**. 451).

Cupridithionat $CuS_2O_6.4H_2O$ entsteht durch Fällen von $CuSO_4$-g. mit Lsg. von BaS_2O_6. Trikline Kryst.; Formen bei Grailich und urmann (A. W. **27**. 2. Abth. 171); schwach verwitternd; verknistern im Erhitzen unter Verlust von allem H_2O, sehr llösl. in H_2O, unlösl. Alk. (Heeren, P. A. **7**. 181). Die Lösungswärme = —4870 cal. homsen, J. pr. [2] **17**. 165).

$4CuO.S_2O_5.4H_2O$ bildet sich auf Zusatz von wenig NH_3 zur Lsg. s vorigen. Spangrüner Niederschlag, der aus der Luft keine CO_2 zieht, beim Erhitzen zuerst satt grün, dann ockergelb wird; in H_2O hr wlösl. (Heeren l. c.).

Cuprotetrathionat $Cu_2S_4O_6$ entsteht bei der Einwirkung von BaS_2O_3 f $CuSO_4$ in Lsg.; sehr zersetzlich, zerfällt schon in der Kälte, rasch im Erwärmen nach: $Cu_2S_4O_6 = 2CuS + 2SO_3$ (Chancel und Diacon, r. **56**. 710).

Cupritetrathionat CuS_4O_6 kryst. beim Lösen von $Cu(OH)_2$ in wässriger $H_2S_4O_6$ und Verdunsten (Kessler, P. A. **74**. 249), zersetzt sich cht wie das vorige (Chancel und Diacon l. c.).

Kupfer und Stickstoff.

Stickstoffkupfer.

Kupfernitrid.

Cu_6N_2 (?).

Bildung. Direkte Verbindung beider Elemente beim Glühen von ı in N oder NH_3 tritt nicht ein; NH_3 wird in N und H zersetzt, dabei rd das Cu spröde, gelb oder gelbweiss (Thénard); Cu nimmt ganz ıbedeutend (ca. 0,3%) an Gewicht zu; SG. geht auf 8,866 bis 7,792



herab (Savart, A. ch. **37**. 326); auf 5,5, wobei sich Cu anders färbt, porös, krystallin. wird; es wird N vorübergehend aufgenommen, entweicht aber wieder (Despretz, A. ch. **42**. 122); das durch Zersetzung von NH_3 entstehende Gasgemenge enthält weniger N als dem H entspricht (Pfaff, P. A. **42**. 164); enthält die theoretische Menge ohne Aenderung der Eigenschaften des Cu (Schrötter, A. **37**. 136). Bei der Elektrolyse von NH_4Cl im Ueberschuss mit Cu als Anode, Pt als Kathode entsteht an der Anode ein chokoladebraunes Gerinnsel, das gewaschen und getrocknet SG. 5,9 hat, beim Erhitzen N entwickelt und metallisches Cu hinterlässt (Grove, Phil. Mag. **19**. 100). Die Substanz soll Cu_2O und C enthalten (Aslanoglon, Ch. N. **64**. 313).

Beim Ueberleiten von trockenem NH_3 über gefälltes $3CuO.H_2O$ bei 250° entsteht unter Wärmeentwickelung, Bildung von N und H_2O eine grüne Substanz. Durch Glühen aus $Cu(NO_3)_2$ erhaltenes CuO reagirt erst bei höherer T. und weniger vollständig (Schrötter l. c.): etwa vorhandenes Cu_2O wird durch ein Gemenge von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ entzogen, die Substanz dabei dunkelgrau (Berzelius, Berz. J. **21**. 88): bei der Einwirkung von NH_3 auf gelinde erw. CuO entsteht ein amorpher, grüner Körper (Warren, Ch. N. **55**. 105).

Eigenschaften. Grünschwarzes (Schrötter l. c.), amorphes, grünes (Warren l. c.), dunkelgraues (Berzelius l. c.) Pulver, das beim Erhitzen an der Luft bei ca. 300°, in O bei niedrigerer, in N oder CO_2 bei höherer T. in N und Cu zerfällt (Schrötter l. c.); das mit NH_3 gereinigte zerfällt schon in niedriger T. mit Verpuffung (Berzelius), mit Heftigkeit (Warren): Cl zersetzt es in $CuCl_2$ und N, HCl nach: $Cu_6N_2 + 8HCl = 3Cu_2Cl_2 + 2NH_4Cl$ (Gmelin), in $CuCl_2$ und NH_4Cl (Schrötter); H_2SO_4 gibt N neben Cu; HNO_3 oxydirt es heftig; andere Säuren zersetzen es um so langsamer, je verdünnter sie sind (Schrötter), geben Cu_2O-Verbindungen und NH_3 (Berzelius).

Cuprammonium und Verbindungen desselben.

Cuprammonium. Bei der Elektrolyse einer gemischten Lsg. von $CuSO_4$ und NH_4Cl entsteht eine graurothe, schwammige Masse von Cu, die 1% NH_4 enthält (Kern, Ch. N. **32**. 152); bei der Einwirkung von $Na.NH_3$ auf $CuCl_2.2NH_3$ entsteht eine tiefblaue, metallglänzende, im zugeschmolzenen Rohre nur kurze Zeit beständige Flüss., die wahrscheinlich $Cu(NH_3)_2$ ist (Weyl, P. A. **123**. 350). Salze desselben siehe unten.

Kupferoxydulammoniak. Durch Einwirkung von Kupferfeilspähnen auf Kupferoxydammoniak, von Cu_2O oder $Cu_2(OH)_2$ auf wässerige konz. Lsg. von NH_3 bei Luftabschluss, beim Lösen des aus gleichen Mol. $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ mit NaOH entstehenden Niederschlages in NH_3 (Wagner, Ch. C. **1863**. 239) entsteht eine bei Luftzutritt sich allmählich blau färbende Lsg. (Bergmann, Opusc. **3**. 389; Proust), die energisch reduzirend wirkt (Wagner), Acetylen beim Einleiten unter Bildung von rothem, explosiblem $Cu_2(C_2H_2)_2$ aufnimmt.

Kupferoxydammoniak. In Lösung. Bildung. Bei Luftzutritt zur Lsg. von Cu_2O in NH_3, durch Einwirkung von wässerigem NH_3 und

Luft auf Cu, CuO, $Cu(OH)_2$. Bei Abwesenheit von Säuren, besonders CO_2 löst NH_3 trockenes CuO kaum (Berzelius); Lsg. erfolgt sofort reichlich bei Zusatz von selbst nur einer Spur eines NH_4-Salzes (Berzelius; Wittstein, Rep. **57**. 32). Bei Einwirkung von NH_3 und Luft (Malaguti und Sarzeau, A. ch. [3] **9**. 441), von NH_3, Luft und O (Schönbein, A. B. **1856**. 580) bildet sich $CuO.2NH_3.N_2O_3$; dabei nimmt das Cu doppelt so viel O auf, als das NH_3 (Berthelot und Péan de Saint-Gilles, A. ch. [4] **1**. 381); es findet dabei Wärmeentwickelung statt (Péligot, C. r. **47**. 1034); die Lsg. wird befördert durch Zusatz von etwas NH_4Cl (Schweizer, J. pr. **76**. 344), von $PtCl_4$ (Knop, Ch. C. **1859**. 463). Beim Eintauchen einer Cu-Platte in NH_3-Lsg. und Berührung der Oberfläche mit einer Pt-Platte; werden die beiden Platten durch einen Draht verbunden, so entsteht ein kurz dauernder Strom von 0,5 bis 0,6 Volts; bei Verwendung von Platinschwamm wird der Strom kräftiger und wächst mit der Stärke der NH_3-Lsg. (Wright und Thomson, Ch. N. **55**. 167). Dunkellasurblaue Flüss.; durch Zusatz von viel H_2O wird $Cu(OH)_2$ abgeschieden (Berzelius; Baubigny, C. r. **104**. 1616; auch Prud'homme, Mon. scient. [4] **5**. 681); SO_2 fällt fast alles Cu als Cu_2O (Vogel); P entfärbt unter Bildung von Kupferoxydulammoniak, fällt sodann metallisches Cu; KOH fällt nach einiger Zeit $Cu(OH)_2$, beim Kochen $3CuO.H_2O$ (Berzelius); As fällt unvollständig, ebenso Sn, Cd und Fe, dagegen Pb fast nichts (Fischer, P. A. **8**. 492); Fe fällt bei Gegenwart von K_2SO_4, KNO_3, NaCl, NH_4Cl das Cu langsam (Wetzlar, Schw. **50**. 101). Die Lsg. löst Cellulose in der Kälte (Schweizer, J. pr. **72**. 109); wird desshalb nach dem Entdecker dieser Eigenschaft gewöhnlich Schweizer'sche Flüssigkeit genannt; sie enthält nach Baubigny (l. c.) Cuprammoniumhydroxyd, und nur dieses besitzt die genannte Eigenschaft, das aus $CuSO_4$ mit NH_3 bereitete, sogen. Eau céleste dagegen nicht; das freie Oxyd resp. Hydroxyd existirt nach Maumené (C. r. **95**. 223) nicht. Der Cellulose gegenüber ist es ein stärkeres Oxydationsmittel als H_2O_2; verwandelt dieselbe in Oxycellulose (Prud'homme l. c.); wirkt wegen der leichten Bildung von HNO_2 in der Lsg. auf organische Substanzen heftig oxydirend und zersetzend (Löw, J. pr. [2] **18**. 298); entfärbt Indigo (Prud'homme).

$3CuO.4NH_3.6H_2O$ wurde durch Fällung von $CuCl_2$ mit NH_3 einmal zufällig als blauer, dem $Cu(OH)_2$ ähnlicher, leicht auszuwaschender Niederschlag erhalten; verliert dabei kein NH_3, ist frei von Cl; bei 149° unverändert, in etwas höherer T. unter Zischen in N, NH_3, H_2O und ein Gemenge von Cu und Cu_2O zersetzlich (Kane, A. ch. **72**. 283).

$CuO.4NH_3.4H_2O$ entsteht durch Abkühlen der Mutterlauge von $3CuO.10NH_3.2CrO_3.2H_2O$ und Auskrystallisiren der Hauptmenge des gelösten Salzes, Verdunsten der Flüss. in einer Atm. von trockenem NH_3, Zerfliessenlassen des Rückstandes in einer Atm. von feuchtem NH_3, Abgiessen der Flüss. vom ungelösten Salze und Verdunsten der Lsg. in einer Atm. von trockenem NH_3. Lange, lasurblaue, leicht zerbrechliche, zerfliessliche Nadeln; durch H_2O, auch an der Luft leicht zersetzlich, verglimmt beim Erhitzen und zerfällt dabei in H_2O, NH_3, N und metallisches Cu; beim Erhitzen mehrerer Kryst. in einer offenen Pt-Schale von einem Punkte aus verglimmt die ganze Masse, die Kryst. verlängern sich nach ihrer Axe und hinterlassen, sich dabei

windend, ein dünnes, gebogenes Rohr von Cu (Malaguti und Sarzeau. A. ch. [3] 9. 438).

Cuprammoniumsalze. Die auf 1 Doppelat. Cu_2 oder 1 At. Cu vorhandene Menge NH_3 beträgt in den weitaus meisten Verbindungen 2 oder 4 Mol.; dieselben lassen sich von einem $Cu_2<\substack{NH_3\\NH_3}$, Cuproammonium, resp. $Cu<\substack{NH_3\\NH_3}$, Cupriammonium, wie von einem $Cu_2<\substack{NH_3.NH_3\\NH_3.NH_3}$, Cuprotetrammonium, resp. $Cu<\substack{NH_3.NH_3\\NH_3.NH_3}$, Cupritetrammonium, die sämmtlich zweiwerthige Gruppen darstellen, ableiten; sämmtliche Cuproammoniumverbindungen sind weiss, die Cupriammoniumverbindungen grün, die Cupritetrammoniumverbindungen intensiv blau, die zwei J_2 und J_4 enthaltenden Jodide braun; die wenigen Verbindungen, die Cu und NH_3 in den Verhältnissen 3:2, 1:1, 1:3 enthalten, sind grün, diejenigen mit 1 Cu auf 5 und 6 NH_3 blau. Die Verbindungen mit Cl, Br, J und S folgen hier der Reihe nach, diejenigen mit N-, P-, As-, Sb- und C-haltigen Säuren bei den Verbindungen des Cu mit diesen Elementen weiter unten; sämmtlich nach wachsendem NH_3-Gehalt geordnet.

Verbindungen mit 1 Cu auf 1 NH_3. **$CuO.NH_3.SO_3$** bleibt beim gelinden Erhitzen von mit NH_3 ges., trockenem $CuSO_4$ (Graham, A. 29. 32), bei allmählichem Erhitzen von $CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$ nicht über 203° (Kane, A. ch. 72. 265) als grünes Pulver zurück, vielleicht $SO_2(OH)(O.Cu.NH_2)$.

Verbindungen mit 1 Cu auf 2 NH_3. **$Cu_2Cl_2.2NH_3$** entsteht durch Kochen von fein vertheiltem Cu mit NH_4Cl-Lsg. bis zur lebhaften Entwickelung von NH_3 und rasches Erkalten der Flüss. als kleine, weisse Kryst., bei langsamem als grosse, gut ausgebildete Rhombendodekaëder; zumeist gemengt mit blauem $CuCl_2.Cu_2Cl_2.4NH_3.2H_2O$, von diesem durch Auslesen zu trennen, besser durch rechtzeitiges Abgiessen der Mutterlauge und Waschen der zuerst abgeschiedenen weissen Kryst. mit Alk.; auch durch Eingiessen der siedenden Lsg. in das halbe Vol. H_2O, Abfiltriren von sich ausscheidendem $Cu_2(OH)_2$ und Abkühlen des Filtr. (Ritthausen, J. pr. 59. 369). In Lsg. zu erhalten durch Behandeln von Cu_2Cl_2 mit NH_3; KOH fällt aus ihr $Cu_2(OH)_2$ (Rose); die Lsg. färbt sich an der Luft blau. Das feste Salz wird an der Luft oberflächlich violett, durch Oxydationsmittel braun, verliert bei 100° etwas NH_3; beim Glühen entweichen NH_3, etwas Cu_2Cl_2, kein NH_4Cl; Cu_2Cl_2 bleibt zurück. Wird durch H_2O gelb gefärbt, dann zersetzt; heisses H_2O hinterlässt einen braunen Rückstand. Auch durch Säuren zersetzlich, nicht durch Alk. (Ritthausen).

$CuCl_2.2NH_3$ bildet sich beim Erhitzen von $CuCl_2.4NH_3.H_2O$ oder $CuCl_2.6NH_3$ auf 149° (Kane l. c.); durch Sättigen von $CuCl_2$ mit NH_3 in der Wärme (Graham l. c.). Grünes Pulver; zerfällt bei stärkerem Erhitzen nach: $6CuCl_2.2NH_3 = 3Cu_2Cl_2 + 6NH_4Cl + 4NH_3 + 2N$; mit H_2O nach: $6CuCl_2.2NH_3 + 4H_2O = CuCl_2.4NH_3 + CuCl_2.4CuO + 8NH_4Cl$ (Kane).

$CuCl_2.2NH_3.2NH_4Cl$ ist in der Mutterlauge von $CuCl_2.Cu_2Cl_2.4NH_3.H_2O$ enthalten; bildet sich aus derselben unter Grünfärbung beim Stehen an der Luft. Reguläre Würfel; die grösseren dunkelgrün, äusserst glänzend; die kleineren lebhaft grün, durchsichtig, bei 100° unveränderlich; zerfällt bei Glühhitze in Cu_2Cl_2, NH_3 und NH_4Cl; H_2O führt sie in ein blaues, weiterhin gelblichgrünes Pulver über; Alk. wirkt so viel schwächer, dass die Kryst. damit gewaschen werden können; Säuren zersetzen es (Ritthausen l. c.).

$CuJ_2.2NH_3 + Cu_2J_2.2NH_3$ entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lsg. von J auf konz. Lsg. von CuO in NH_3 unter vorübergehender Abscheidung von Jodstickstoff, der sich beim E[illegible]en auf dem Wasserbade zersetzt; die bleibend grün gewordene Flüss. scheidet sehr glänzende, grüne Nadeln ab, die rasch auf Thonplatten zu trocknen sind; an der Luft zersetzlich unter Braunfärbung, Verlust an J und NH_3 und Zurücklassung von Cu_2J_2; ganz unlösl. in H_2O, wird durch Kochen damit zersetzt, in NH_3 llösl., daraus kryst. $CuJ_2.4NH_3$ (Saglier, C. r. **102.** 1552).

$CuO.2NH_3.SO_3$ bildet sich durch Erhitzen von $CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$ auf 149° als apfelgrünes Pulver, das an der Luft durch Aufnahme von H_2O allmählich, beim Befeuchten mit H_2O unter starker Wärmeentwickelung sofort blau wird; H_2O im Ueberschuss zersetzt es in $CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$, $4CuO.SO_3.4H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Kane l. c.).

$CuO.2NH_3.SO_3 + 3CuO + 5H_2O$ fällt beim Verdünnen einer konz. Lsg. von $CuO.4NH_3.SO_3$ mit verhältnissmässig kleinen Mengen von H_2O allmählich als dunkelblau-violetter Niederschlag (ob rein?); auf Zusatz von mehr H_2O werden die Niederschläge stets lichter gefärbt und ärmer an NH_3; durch H_2O zersetzlich unter Abscheidung von CuO und Bildung von $(NH_4)_2SO_4$; trockene CO_2 wirkt wenig ein, feuchte verwandelt es in Karbonat (Pickering, Soc. **43.** 336).

Verbindungen mit 1Cu auf $3NH_3$. $CuBr_2.3NH_3$, aus mit NH_3 übersättigter konz. Lsg. von $CuBr_2$ durch Alk. als kleine, dunkelgrüne Kryst. fällbar, gibt beim Erhitzen NH_3, NH_4Br und ein Gemenge von $CuBr_2$ und CuO, ist in wenig H_2O mit blauer Farbe lösl., beim Verdünnen der Lsg. erfolgt Abscheidung von $Cu(OH)_2$, beim Erwärmen derselben Bildung von $3CuO.H_2O$ (Rammelsberg, P. A. **55.** 246).

$3(CuBr_2.3NH_3) + NH_3$, von Richards und Shaw (Am. **15.** 642, auch Ch. N. **69.** 21, 27) unter der Formel $3Cu(NH_3)_2Br_2.4NH_3$ beschrieben, entsteht beim Zufügen von HBr zu einem Gemische von $CuBr_2$, Alk. und so viel wässerigem NH_3, dass alles Cu in Lsg. bleibt, allmählich in tief indigoblauen, fast schwarzen Kryst. In Alk. fast unlösl., wird durch H_2O zersetzt; im feuchten Zustande verliert es NH_3, geht beim Erwärmen in $Cu(NH_3)_2.Br_2$ über.

Verbindungen mit 1Cu auf $4NH_3$. $CuCl_2.4NH_3.H_2O$ bildet sich beim Einleiten von NH_3 in heiss ges. wässerige Lsg. von $CuCl_2$ unter Auflösung des anfangs sich bildenden Niederschlages und nachfolgende Abkühlung der Flüss. als dunkelblaue, kleine Octaëder oder zugespitzte, quadratische Säulen, die beim Trocknen durch Verlust von NH_3 grün werden; beim Erhitzen bis 149° entweichen H_2O und $2NH_3$ (Kane, A. ch. **72.** 273).

$Cu_2Cl_2.CuCl_2.4NH_3.H_2O$ entsteht durch Oxydation der Lsg. von Cu_2Cl_2 in NH_3 an der Luft; aus ges. Lsg. in dünnen, gut ausgebildeten, wahrscheinlich rhombischen Prismen, aus verd. Lsg. in sehr schönen, ausgebildeten, grossen Kryst.; auch bei Einwirkung von NH_4Cl-Lsg. auf Cu bei gewöhnlicher T. An der Luft sehr rasch zersetzlich, die Kryst. verlieren den Glanz, überziehen sich bei anhaftender Mutterlauge mit einer bläulichgrünen Schicht; gut getrocknet sind sie länger haltbar, werden nach längerer Zeit jedoch stets matt und zersetzen sich oberflächlich unter Verlust von H_2O und NH_3, sowie Aufnahme von O. Das durch Zerreiben erhaltene violette Pulver wird an der Luft grünlich, bei 100° unter Verlust von H_2O, vielleicht auch von NH_3, dunkelbraun; wird beim Glühen in Cu_2Cl_2, H_2O, NH_3 und NH_4Cl, auch durch H_2O oder Alk. zersetzt. H_2O bei 100° zieht NH_3 und NH_4Cl aus, lässt Cu_2O und einen gelbgrünen Körper zurück. In NH_4Cl-Lsg. reichlich lösl., jedoch auch zum Theil zersetzt, beim Kochen unter Zurücklassung von $CuCl_2.3CuO$. Säuren zersetzen es unter Bildung von $CuCl_2.NH_4Cl.2H_2O$ (Ritthausen l. c.).

$CuO.4NH_3.Cl_2O_7.2H_2O$ entsteht durch Lösen von $CuCO_3$ in wässeriger Lsg. von $HClO_4$, Uebersättigen mit NH_3 und Zusatz von Alk.: kleine dunkelblaue, nicht zerfliessliche Kryst., die an der Luft in ein grünes Pulver zerfallen; wird in Lsg. durch Kochen vollständig in $3CuO.H_2O$, $(NH_4)ClO_4$ und NH_3 zersetzt (Roscoë, A. **121**. 346).

$Cu_2Br_2.4NH_3$ und **$CuBr_2.4NH_3$**. Bildung wie die der analogen Jodide; nähere Angaben fehlen (Saglier, C. r. **102**. 1552).

$CuO.4NH_3.Br_2O_5$ fällt aus der Lsg. von $Cu(BrO_3)_2$ in NH_3 auf Zusatz von Alk. in dunkelblauen Nadeln oder als Pulver; wird beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Entwickelung von N, NH_3, Br und H_2O zersetzt, an der Luft grün; in wenig H_2O zur blauen Flüss. lösl. Mehr H_2O scheidet daraus $Cu(OH)_2$ ab, NH_3 und $(NH_4)BrO_3$ bleiben gelöst (Rammelsberg, P. A. **52**. 92).

$Cu_2J_2.4NH_3$ bildet sich bei der Absorption von NH_3 durch Cu_2J_2 unter Wärmeentwickelung (Rammelsberg, P. A. **48**. 162); durch Eingiessen einer farblosen, aus mit NH_3 übersättigter Lsg. eines CuO-Salzes mit metallischem Cu dargestellten Lsg. von Cu_2O in wässerige Lsg. von KJ. Farblose, glänzende Säulen, auch weisses Krystallmehl; beim Kochen von alkoholischer J-Lsg. mit $CuO.4NH_3$ und Cu bis zur Entfärbung und Abkühlen scheiden sich reichliche Mengen weisser Nadeln ab (Saglier, C. r. **102**. 1552); nicht ohne Zersetzung zu trocknen, wird an der Luft unter Abgabe von NH_3 grün (Levol, N. J. Ph. **4**. 328); das von trockenem Cu_2J_2 absorbirte NH_3 entweicht wieder bei stärkerem Erhitzen (Rammelsberg l. c.).

$CuJ_2.4NH_3.H_2O$ fällt aus ges. Lsg. von $CuSO_4$ oder Kupferacetat in warmem, wässerigem NH_3 durch KJ als blaues Krystallmehl, durch Lösen in warmem, wässerigem NH_3 in Kryst. zu erhalten (Berthemot, J. Ph. **15**. 445); entsteht durch Lösen von Cu_2J_2 in kochendem NH_3 bei Luftzutritt unter gleichzeitiger Bildung von $CuO.4NH_3$; beim Erkalten der blauen Flüss. kryst. zuerst farbloses $Cu_2J_2.4NH_3$, dann das dunkelblaue Jodid (Rammelsberg, P. A. 48. 162); entsteht bei längerem Stehen von alkoholischer J-Lsg. mit $CuO.4NH_3$, bis der gebildete Jodstickstoff wieder gelöst ist; auch direkt beim Kochen von $CuO.4NH_3$ mit J (Saglier l. c.). Dunkelblaue Tetraëder (Berthemot),

rhombische Säulen (Rammelsberg); Krystallformen bei Hahn (A. P. [2] 97. 40), auch Jörgensen (J. pr. [2] 2. 347). Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, J und Cu_2J_2 (Berthemot), entwickelt unter Grünfärbung NH_3, H_2O, NH_4J, gibt einen bei stärkerem Erhitzen unter Entflammung zu Cu_2J_2 schmelzenden Rückstand (Rammelsberg), ist an der Luft zersetzlich unter Verlust von NH_3 und grüner (Rammelsberg), braunschwarzer (Berthemot) Färbung, gibt durch Rösten CuO (Jörgensen); wenig H_2O gibt eine durch mehr H_2O sich trübende, blaue Lsg. und grüne Flocken (Rammelsberg), kalter Alk. und Ae. sind ohne Wirkung; kochender Alk. färbt sich braun, den Rückstand grün (Berthemot).

$CuJ_2.J_2.4NH_3$ fällt durch Zusatz von auf 30° erw. alkoholischem NH_3 zur auf dieselbe T. erw. Lsg. von Cu_2J_2 in J-haltigem Alk. nach einigen Stunden als glänzender, krystallin. Niederschlag, der schnell mit kaltem Alk. zu waschen und über $CaCl_2$ zu trocknen ist (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 353). Beim Auflösen der entsprechenden Menge J in Lsg. von $CuO.4NH_3$ (Saglier l. c.); beim Erkalten der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in NH_4J-Lsg. (Saglier, C. r. 104. 1440). Braunschwarze, rhombische Tafeln (Jörgensen); schwarzviolette, glänzende Nadeln (Blomstrand, Chemie der Jetztzeit 1869. 296); schwarze Nadeln, im reflektirten Lichte tiefschwarz, im durchfallenden intensiv grün (Saglier). Wird an der Luft bald matt unter Verlust von etwas J (Jörgensen), ist in der Mutterlauge gut haltbar, an der Luft rasch zersetzlich, unlösl. in H_2O und Alk., schwerlösl. in NH_3, geht damit in $CuJ_2.4NH_3.H_2O$ über (Saglier); gibt beim Rösten reines CuO, mit SO_2 Cu_2J_2, NH_4J und $(NH_4)_2SO_3$ (Jörgensen).

$Cu_2J.J_4.4NH_3$ entsteht durch Mischen der auf 50° erw. Lsgn. von $CuO.4NH_3.N_2O_5$ und J in KJ und möglichst rasches Filtriren in ein auf 50° erw. Gefäss (Jörgensen l. c.); aus den Mutterlaugen des vorigen durch neuerliches Lösen von J (Saglier, C. r. 102. 1552); beim Erkalten der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in der Lsg. von J in NH_4J (Saglier, C. r. 104. 1440). Schön braune Kryst.; rectanguläre Tafeln; vertragen das Trocknen nicht, sind aber im verschlossenen Gefässe unter H_2O längere Zeit haltbar (Jörgensen l. c.); schwarze Nadeln und Blättchen mit einem Stich ins Violette, mit rother Farbe durchsichtig; in der Lauge weniger veränderlich als das vorige, an der Luft nicht haltbar, durch H_2O zersetzlich; schwerlösl. in NH_3 (Saglier l. c.).

$CuO.4NH_3 + J_2O_5$ bildet sich beim Lösen von $Cu(JO_3)_2$ in heissem NH_3 und Erkalten als lasurblaue Säulen; die Mutterlauge gibt auf Zusatz von Alk. dasselbe Salz als Krystallmehl; gibt beim Erhitzen NH_3, J, O und H_2O; mit H_2O tritt Zersetzung unter Abscheidung eines hellblauen Pulvers ein; Formel nicht festgestellt (Rammelsberg, P. A. 44. 569).

$Cu_2S_2O_3.CuS_2O_3.2Na_2S_2O_3.4NH_3$ entsteht auf Zusatz einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ zur Lsg. eines CuO-Salzes oder von Cu_2Cl_2 in NH_3, besonders beim Erwärmen; aus der Cu_2Cl_2-Lsg. unter Absorption von O (Schütte, C. r. 42. 1267); durch Mischen gleicher Vol. von $CuSO_4$-Lsg., von denen das eine mit NH_3, das andere mit $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuss versetzt ist (Peltzer, A. 126. 352; 128. 187); durch Stehen einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in $Na_2S_2O_3$ während mehrerer Tage und

Zufügen eines grossen Ueberschusses von NH_3 zu der vom ausgeschiedenen CuS abfiltr. Lsg. (Siewert, Z. f. ges. Naturw. **26.** 491); durch Lösen von $Cu_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.CuS.4H_2O$ in NH_3 und Stehenlassen der Lsg. an der Luft (Peltzer l. c.). Violette, luftbeständige Nadeln (Schütte); dunkelblaue, diamantglänzende, wahrscheinlich monokline Kryst. (Peltzer); dunkelblau, mit einem Stich ins Violette, glasglänzend, rhombisch (Siewert).

Entwickelt bei 100° NH_3, wird braun (Schütte); verliert selbst bei längerem Erhitzen auf 100° nur Spuren von NH_3 und zersetzt sich sehr wenig, riecht beim Reiben nach NH_3 (Peltzer); in höherer T. zersetzt in NH_3, $(NH_4)_2SO_3$, S, Cu_2S und Na_2SO_4 (Schütte), auch etwas $Na_2S_2O_3$ (Peltzer); von kaltem H_2O zersetzt unter grünlicher Färbung; lösl. in heissem H_2O, bei längerer Einwirkung unter Abscheidung von CuS (Schütte); beim Erwärmen mit H_2O entweicht NH_3, es fallen weisse Flocken, dann CuS nieder; die farblose Lsg. scheidet auf Zusatz von HCl S und CuS ab, SO_2 entweicht (Peltzer); Säuren zersetzen es schon bei gewöhnlicher T. unter Bildung von S und SO_2 (Schütte); die Flüss. färbt sich dabei grün, dann braun von CuS (Peltzer), wird schliesslich schwarz (Siewert); Essigsäure löst es ohne Entwickelung von SO_2 zur gelblichgrünen, dann schön grün werdenden Flüss., die am Sonnenlichte sich sofort zersetzt (Peltzer); NH_3-haltiges H_2O löst es (Peltzer), beim Kochen (Siewert); $(NH_4)_2S$ fällt die mit NH_3 übersättigte Lsg. in Essigsäure rothbraun, der Niederschlag ist im Ueberschuss mit braungelber Farbe lösl. (Peltzer); KOH scheidet in Siedehitze Cu_2O und CuO ab, NH_3 entweicht (Peltzer); Zersetzung erfolgt nach: $Cu_2S_2O_3.CuS_2O_3.2Na_2S_2O_3.4NH_3 + 2K_2O = Cu_2O.CuO + 2K_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 4NH_3$ (Siewert); Zn und Fe fällen aus der Lsg. in konz. Essigsäure unter Entwickelung von H metallisches Cu; die Zersetzung geht jedoch weiter; konz. Lsg. von $AgNO_3$ zersetzt es in komplizirter Weise (Peltzer).

$CuO.4NH_3.SO_3.H_2O$ entsteht auf Zusatz von NH_3 zu festem oder in wenig H_2O gelöstem $CuSO_4$ bis zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages; beim Durchleiten eines kräftigen Stromes NH_3 durch gut gekühlte $CuSO_4$-Lsg. bis zur fast völligen Entfärbung der Flüss. scheidet sich das in konz. NH_3 unlösl. Salz als Niederschlag aus (Andrée, C. r. **100.** 1138). Dunkellasurblaue, durchsichtige, rhombische Prismen; über die zahlreichen Krystallformen vergl. Marignac (A. Min. [5] **9.** 26). Wird an der Luft unter Verlust von NH_3 hellblau und undurchsichtig, verwandelt sich zuletzt in grünes, pulveriges $4CuO.SO_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Kühn, Schw. **60.** 343); geht durch Erhitzen auf 149° in $CuO.2NH_3.SO_3$, auf 205° in $CuO.NH_3.SO_3$, auf 260° in $CuO.SO_3$ über; bei raschem Erhitzen entweicht auch $(NH_4)_2SO_4$ (Kane, A. ch. **72.** 265), $(NH_4)_2SO_3$ (Berzelius), der Rückstand ist dann Cu_2O-haltiges $CuSO_4$ (Kane l. c.). Lösl. in 1,5 Thln. kaltem H_2O. Ueber Dispersion der Lsg. siehe Wüllner (P. A. [2] **17.** 580). Die Lsg. setzt an der Luft $4CuO.SO_3$ ab, das bei längerem Erwärmen wieder lösl. ist; die Lsg. enthält dann $CuSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ (Kühn l. c.); scheidet beim Erhitzen mit dem zehnfachen Gewichte H_2O im geschlossenen Rohre schwarzes $3CuO.H_2O$ ab, zerfällt beim Abdampfen einer Lsg. von $CuSO_4$ in NH_3 ebenso, aber nur in geringem Masse

(**Andrée** l. c.). Ueber Zerfall mit H_2O, auch Alk. vergl. Wright (Mon. scient. [3] **14**. 1134). Zn fällt schnell, Cd und Pb langsam Cu; Sb, Bi, Sn und Fe sind ohne Wirkung (Fischer, P. A. 8. 492); beim Erwärmen mit Cu scheidet sich grünes $7CuO.2SO_3.7H_2O$ ab (Andrée): As zersetzt es unter Bildung von $CuHAsO_3$ (Fischer l. c.); gibt mit Lsg. von K_2CrO_4 gemischt ein Spectrum, das nicht die Summe der beiden Einzelspectren ist, somit muss eine Umsetzung der beiden Salze in Lsg. angenommen werden (Krüss, B. **1882**. 1243).

$CuO.4NH_3.S_2O_5$. Durch Zusatz von NH_3 zur Lsg. von CuS_2O_6 bis zum Wiederauflösen des Niederschlages (Heeren); durch Umsetzung von $CuO.4NH_3.SO_3$ mit BaS_2O_6 (Schweizer, J. pr. **67**. 430). Lasurblaue, luftbeständige, rectanguläre Tafeln (Heeren); violettblaue, dünne Prismen (Schweizer). Wird bei 160° dunkelgrün, ohne seine Form und den Glanz zu verlieren, jedoch unter Verlust von etwas NH_3 und theilweiser Oxydation der Säure zu H_2SO_4 (Schweizer l. c.). In kaltem H_2O wlösl. (Heeren), ziemlich lösl. in H_2O von 40°; viel H_2O zersetzt es bei 60°, noch rascher bei 100° unter Abscheidung von $Cu(OH)_2$ und $(NH_4)_2.S_2O_6$; HCl zersetzt es unter Fällung von $2CuCl_2.7CuO$.

Verbindungen mit 1 Cu auf $5NH_3$. **$CuBr_2.5NH_3$** entsteht beim Ueberleiten von gasförmigem NH_3 über trockenes $CuBr_2$ unter Wärmeentwickelung und Bildung eines voluminösen, blauen Pulvers; gibt beim Erhitzen NH_3, NH_4Br, $CuBr_2$ und CuO, ist in wenig H_2O mit tiefblauer Farbe lösl., wird durch viel H_2O unter Ausscheidung von $Cu(OH)_2$, durch H_2O in Siedehitze unter Ausscheidung von $3CuO.H_2O$ zersetzt (Rammelsberg, P. A. 55. 246).

$CuO.5NH_3.SO_3$ entsteht durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf trockenes $CuSO_4$ unter starker Wärmeentwickelung und Aufschwellen zum lasurblauen Pulver; in H_2O mit dunkellasurblauer Farbe völlig lösl. (Rose, P. A. 20. 150); schmilzt bei schwacher Glühhitze unter Abgabe von H_2O und $(NH_4)_2SO_3$ und Hinterlassung von $CuSO_4$ und Cu (Rose); verliert über H_2SO_4 kein NH_3, an der Luft dagegen 1 At. nach dem andern unter Ersatz desselben durch H_2O (Mendelejeff, B. **3**. 422).

Verbindungen mit 1 Cu auf $6NH_3$. **$CuCl_2.6NH_3$** bildet sich bei der Absorption von NH_3-Gas durch $CuCl_2$ (Faraday; Rose, P. A. **20**. 155); dieselbe erfolgt anfangs rasch, dann langsamer. Blaues Pulver, verliert beim Erhitzen unter Schmelzung das NH_3 (Faraday), wird dabei grün, entwickelt NH_3, schmilzt unter Entweichen von NH_4Cl und Hinterlassung von Cu_2Cl_2 (Rose), verliert bei 149° $4NH_3$ (Kane l. c.), wird an der Luft unter Verlust von NH_3 grün (Rose), ist in H_2O mit blauer Farbe ganz lösl. (Faraday; Rose). Aus der Lsg. in NH_3 fällt Cd alles Cu, Fe fällt theilweise, Pb wenig, Sb, Bi, Sn fällen kein Cu (Fischer, P. A. 8. 492).

Cuprinitrit.

$Cu(NO_2)_2$ (?) hinterbleibt nach mehrtägigem Erhitzen von $CuO.2NH_3.N_2O_3.2H_2O$ auf 100° als grüner Körper (Péligot, C. r. **53**. 209). Beim Fällen von $Pb(NO_2)_2$ mit $CuSO_4$ entsteht eine an

der Luft, besonders beim Erwärmen sich rasch zu $Cu(NO_3)_2$ oxydirende grüne Lsg. (Berzelius); dieselbe entwickelt schon bei gewöhnlicher T. NO (Hampe, A. **125**. 345); das neutrale Salz scheint nur in Lsg. zu existiren; beim Abdampfen zersetzt sich diese unter Abscheidung von basischem Salze (Fischer, P. A. **74**. 115); der beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum hinterbleibende Rückstand entspricht seinem Cu-Gehalte nach $2CuO.N_2O_3$ ebenso gut wie dem basischen Nitrate (Jörgensen).

Doppelsalze. $\mathbf{Cu(NO_2)_2.3KNO_2}$ kryst. beim längeren Stehen eines Gemisches von $CuSO_4$-Lsg. mit überschüssiger KNO_2-Lsg. rhombisch. Das zuerst sich ausscheidende, pulverförmige Salz hat keine konstante Zusammensetzung (Fock, Z. Kryst. **17**. 177).

$\mathbf{Cu(NO_2)_2.Pb(NO_2)_2.2KNO_2}$ fällt beim Vermischen der Lsgn. von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit Lsg. von KNO_2 und Zusatz von Essigsäure als Niederschlag, der aus grünschwarzen, kubischen Kryst. von braunem Striche besteht; SG. 3,345 bei 15°; die aus der gelbgrünen Lsg. sich abscheidenden hexagonalen Tafeln verwandeln sich auf Zusatz von KNO_2 in die kubischen Kryst. (van Lessen, R. **10**. 13).

Basisches Cuprinitrit $4CuO.N_2O_3.3H_2O$. Auf Zusatz von Alk. zur gemischten Lsg. von $CuSO_4$ und KNO_2 scheiden sich $Cu(OH)_2$ und K_2SO_4 ab, das basische Nitrit bleibt gelöst; beim Verdunsten des Alk. bei gewöhnlicher T. entstehen luftbeständige, federartig gruppirte Krystallnadeln, in H_2O und Alk. wlösl., in NH_3 und verd. Säuren llösl.; durch Kochen mit H_2O zersetzlich (van der Meulen, B. **1879**. 758).

Cupriammoniumnitrit $CuO.2NH_3.N_2O_3.2H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von verd. NH_3 auf Cu bei Luftzutritt, Eindampfen der Lsg. bei 100° und Ausziehen des Rückstandes mit ges. alkoholischem NH_3. Violblaue Nadeln, die bei 100° grün werden, durch längeres Erhitzen in $Cu(NO_2)_2$ übergehen, in höherer T., auch in Papier eingewickelt durch Schlag verpuffen, in wenig H_2O unter starker Wärmeabsorption lösl. sind, durch viel H_2O in sich ausscheidendes $Cu(OH)_2$ zerlegt werden (Péligot l. c.).

$\mathbf{3CuO.2NH_3.N_2O_3.H_2O}$ bildet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. des vorigen in wenig H_2O; grün, krystallin., verhält sich gegen H_2O wie das vorige (Péligot l. c.).

Nitrokupfer.

$Cu_2(NO_2)$.

Beim Ueberleiten von NO_2-Dämpfen über mit H oder CO reduzirtes Cu bei 25 bis 30° färbt sich das Metall unter Wärmeentwickelung kastanienbraun; das NO_2 muss frei von HNO_3 sein, was durch Ueberleiten des Gases über PbO und Entfernen des gebildeten H_2O mit P_2O_5 erreicht wird. Die Nitrokupfer genannte Verbindung wird durch höhere T., namentlich über 90° unter Entwickelung von NO_2 zersetzt; im geschlossenen Rohre erfolgt die Zersetzung ebenso, beim Abkühlen tritt Rückbildung der Verbindung ein; H ist in der Kälte ohne Wirkung, mit H_2O wird unter heftiger Reaktion NO entwickelt, die Flüss. enthält $Cu(NO_3)_2$ neben etwas Nitrit, der Rückstand ist fast reines Cu;

H_2S zersetzt es unter Bildung von CuS, SO_2 verdrängt NO_2 und bildet damit Nitrosulfonsäureanhydrid. Beim Erhitzen im N-Strome wird NO_2 entwickelt, Cu und etwas CuO bleiben zurück; trockenes NH_3 zersetzt es sofort schon in der Kälte unter Bildung von $NH_4.NO_2$, $NH_4.NO_3$ und Wasserdampf, die Masse wird dann glühend und es hinterbleiben Cu und NH_3-haltiges CuO; CO ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Wärme zersetzt es unter Entwickelung von NO_2 (Sabatier und Senderens, C. r. **115**. 236; **116**. 756).

Cuprinitrat.

$Cu(NO_3)_2.3H_2O$; MG. 204,92; 100 Thle. enthalten 38,61 CuO, 52,61 N_2O_5, 8,78 H_2O.

Entsteht durch Lösen von Cu, CuO, Kupferkarbonat u. s. w. in HNO_3; durch ganz konz. HNO_3 entsteht aus CuO nicht das neutrale lösl. Salz, sondern in H_2O unlösl. basisches; mit HNO_3 vom SG. 1,42 bildet sich neutrales Salz (Graham, A. **29**. 13); die Lsg. von Cu in HNO_3 ist anfangs wegen Gehaltes an $Cu(NO_2)_2$ grün, wird bei längerem Stehen blau, gibt dann bei passender Konzentration bei 20° (Gladstone), nur bei mehr als 26° (Ordway, Sill. [2] **27**. 15) säulenförmige, blaue Kryst. (Graham). S. 114,5° (Ordway, auch Tilden, Soc. **45**. 409); bei 170° tritt Sieden unter Abgabe von HNO_3 und Bildung von $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ ein (Ordway); llösl. in H_2O, an der Luft zerfliesslich, lösl. auch in starker HNO_3, aus konz. wässeriger Lsg. durch HNO_3 vom SG. 1,522 als Krystallpulver fällbar (Mitscherlich, P. A. **18**. 159); nach Ditte (C. r. **89**. 576, 641) löst sich wasserfreies (?) $Cu(NO_3)_2$ in rauchender HNO_3 mit Leichtigkeit; aus der Lsg. scheidet sich beim Abkühlen blaues $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ oder weisses, wasserfreies Salz ab.

$Cu(NO_3)_2.6H_2O$ entsteht wie das vorige; kryst. bei T. unter 20° resp. 26° in tafelförmigen, blauen Kryst. (Graham l. c.), verwittert im Vakuum über H_2SO_4 unter Abgabe von 3 Mol. H_2O. S. 38° (Proust), zerfällt bei 26,4° in eine Flüss. und das Salz mit 3 Mol. H_2O, geht in höherer T. unter Verlust von H_2O und Säure in basisches Salz über (Proust). Bildung des basischen Salzes erfolgt schon bei 65° (Graham). Die Bildungswärme für $(Cu,O^2,2NO^2,6H^2O) = 96950$ cal.; die Neutralisationswärme für $(CuO,2HNO^3Aq) = 15250$ cal.; die Lösungswärme $= -10710$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 320). Llösl. in H_2O, zerfliesslich an der Luft, verhält sich gegenüber HNO_3 wie das vorige. Bezüglich Wärmeleitungsvermögen in Lsg. vergl. Beetz (P. A. [2] **7**. 435), über elektrisches Leitungsvermögen siehe bei Long (P. A. [2] **11**. 37); thermoelektrische Kraft bei Bouty (C. r. **90**. 917); galvanische Polarisation bei Jahn (P. A. [2] **28**. 498); Elektrolyse bei Rénard (C. r. **101**. 747), Wärmetönung bei derselben bei Boltzmann (M. **8**. 230), über Beziehungen des SG. des festen Salzes und der Lsgn. zum AG. bei Groshans (Phil. Mag. [5] **18**. 405), über die Zähigkeit der Lsg. bei Wagner (P. A. [2] **18**. 259). Die durch wässerige Lsg. bewirkte Absorption des Lichtes ist unabhängig von

der Konzentration der Lsg.; mit zunehmender Verdünnung wird das Spectrum denen von $CuCl_2$- und $CuSO_4$-Lsgn. immer ähnlicher (Ewan, Phil. Mag. [5] **33**. 317).

Verpufft auf glühenden Kohlen schwach, mit P gemengt unter dem Hammer stärker (Brugnatelli); das Pulver wird durch Stanniol, in welches es gewickelt wird, unter Erhitzung bis zum Funkensprühen zersetzt (Higgins, Cr. J. **1**. 171); mit der Lsg. getränktes Papier entzündet sich nach dem Trocknen weit unter Glühhitze, verpufft mit $(NH_4)NO_3$ bei bestimmter Konzentration heftig. Bei der Einwirkung auf P entsteht Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ (Corne, Ch. C. **1882**. 611). Ist für die Vegetation, wenn 0,01 im Liter gelöst, sehr schädlich, für Hafer und Gerste mehr als für Gras; mit Beizlaugen einer Messinggiesserei berieselte Wiesen lieferten Cu-haltiges Gras; das damit gefütterte Vieh krepirte (Haselhoff, Landw. Vers.-Stat. **38**. 345).

Basisches Cuprinitrat $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ bildet sich beim Erhitzen des neutralen Salzes und Ausziehen des Rückstandes mit H_2O (Proust), durch Zusatz von wenig KOH, NaOH, auch NH_3 zu $Cu(NO_3)_2$-Lsg. (Kühn; Habermann, M. **5**. 432), von $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$, auch durch Kochen mit Cu, durch Erhitzen des $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ wie $+ 6H_2O$ mit etwas Marmor auf 180 bis 330°, wobei das Hydrat mit $6H_2O$ grössere Kryst. gibt als das andere Salz (Rousseau, C. r. **111**. 38). Entsteht ferner durch Kochen von CuO mit Lsg. von $(NH_4)NO_3$, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit H_2O (Tüttschew, Z. **1870**. 109), durch Kochen der Lsgn. von $Cu(NO_3)_2$ und KNO_2 mit einander oder der durch Einleiten von N_2O_3 in $Cu(OH)_2$ erhaltenen grünen Flüss. (Vogel und Reischauer, N. J. Ph. **11**. 328), durch Zusatz der Acetate von K, Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Mn, Co, Ni zur siedenden verd. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$, auch der siedenden Lsgn. der Nitrate von K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Co, Ni zur Lsg. von Kupferacetat (Casselmann, Fr. **4**. 38), auch der entsprechenden Salze der Ameisen-, Propion- und Valeriansäure (Casselmann), durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von $Cu(NO_3)_2$ und Harnstoff im geschlossenen Rohre (Bourgeois, C. r. **110**. 541).

Grünes Pulver; mit KNO_2 dargestellt leichte, grünblaue Blättchen; nach Tüttschew (l. c.) grünliches Pulver mit etwas abweichender Formel; nach Habermann (l. c.) hellblauer Niederschlag ohne erkennbare krystallin. Struktur; nach Bourgeois (l. c.) rhombische Blättchen, die mit dem Gerhardtit vollständig übereinstimmen. Analysen mit zum Theil etwas abweichenden Resultaten siehe bei Berzelius (Berz. J. **27**. 129), Gerhardt (A. ch. [3] **18**. 178), Kühn (A. P. [2] **50**. 283), Reindel (J. pr. **100**. 1), Gladstone (Ch. Soc. Mem. **3**. 480), Field (Phil. Mag. [4] **24**. 123). Beim S. des Pb fast unverändert; in höherer T. entweichen H_2O, HNO_3, NO_2 und O (Graham, A. **29**. 13); gibt im geschlossenen Rohre mit H_2O bei 160° schwarzes $3CuO.H_2O$, freie Säure und $Cu(NO_3)_2$ (Rousseau und Tite, C. r. **113**. 191). In H_2O unlösl., in Säuren llösl.

Cupriammoniumnitrat $CuO.4NH_3.N_2O_5$ entsteht durch Uebersättigen von $Cu(NO_3)_2$ mit NH_3 (Newman); beim Einleiten von NH_3-Gas in die heiss ges. wässerige Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ bis zur Lsg. des Niederschlages (Kane l. c.); durch Einwirkung des beim Ver-

isten von Ammoniakflüssigkeit entweichenden NH_3 auf konz. Lsg. ı $Cu(NO_3)_2$ (Berzelius). Blaue Kryst. (Newman); durch einier gewachsene Nadeln (Kane); rhombisch, mit prismatischem bitus. Messungen der Kryst. siehe bei Marignac (A. Min. [5] **12**. 23). ist sich aus H_2O umkryst.; gibt beim Erhitzen Spuren von H_2O, n NH_3; schmilzt bei stärkerem Erhitzen und zersetzt sich heftig er Zischen (Kane); llösl. in H_2O. Wenig Säure fällt daraus basisches rat.

Kupfer und Phosphor.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente werden Gemische beliebigem P-Gehalte gewonnen (Abel, Soc. [2] 3. 249), aber ne einheitlichen Körper erhalten. Sie entstehen durch Erhitzen ı feinvertheiltem Cu und P in einer Retorte (Abel l. c.), durch ihen von Cu mit HPO_3 und Kohle (Pelletier, A. ch. 1. 103; Sage, A. 1792. 1. 33; Sidot, C. r. **84**. 1454), durch Glühen von $Cu_3P_2O_8$; Kohle oder im Kohlentiegel (vergl. bei Cu_3P_2), durch Erhitzen von Beinasche ($Ca_3P_2O_8$), Quarzpulver, Borax und Kohle im Gebläseer (Berthier); bei geringem P-Gehalte blass kupferrothe, bei höherem hlgraue Massen; auf der Oberfläche des geschmolzenen Körpers miter auch vierseitige Säulen (Sage), von blätterigem Gefüge (Berthier). . 7,122 (Sage); Härte fast wie Stahl, spröde, schwer zu pulvern; l leichter schmelzbar als Cu, da schon 0,5% P die Schmelzbarkeit r beträchtlich erhöhen (Abel). Bei über 2% P steigt nur die Härte, ht die Zähigkeit. Fe entzieht den Phosphiden den P fast ganz bel). Als wahre Verbindungen werden die folgenden angegeben:

Cu_6P_2 wird erhalten durch Erhitzen von Cu_2Cl_2 oder Cu_2S in PH_3 :h: $3Cu_2Cl_2 + 2PH_3 = Cu_6P_2 + 6HCl$ (Rose, P. A. **6**. 209; **24**. 328), ·ch heftigstes Glühen von Cu_3P_2 im Glasrohre (Rose), durch heftiges lhen von Cu_4P_2 im Kohlentiegel (Schrötter, A. W. **1849**. 2. Abth. 4), unter Borax im Windofen (Hvosleff, A. **100**. 100), beim Leiten von Dampf über schwach glühendes Cu (Abel l. c.). Schwarzes Pulver, :h starkem Glühen hellgraue, metallglänzende, gesinterte Masse, llösl. HNO_3 und Königswasser, unlösl. in HCl (Rose), nach Schrötter t silberweiss, stark glänzend, sehr spröde, SG. 6,75, llösl. in HNO_3; :h Hvosleff stark glänzend, besonders nach dem Poliren, SG. 6,59; ilweise krystallin. (Abel).

Cu_5P_2 entsteht nach Abel's Methode (siehe voriges); kryst. in cagonalen Prismen von 3 bis 4 mm Länge, gibt in einem inaktiven se erh. P ab und geht in Cu_6P_2 über; bei 1300 bis 1400° ist · P-Verlust noch grösser (Granger, C. r. **113**. 1041; Bl. [3] 755).

Cu_4P_2 bildet sich bei wiederholter Einwirkung von P auf Cu :hrötter l. c.); bei schwachem Glühen von dünnem Cu-Blech im Dampf unter lebhafter Feuererscheinung (Hvosleff l. c.). Auf diese t entsteht nur C_6P_2 (Abel); durch Einleiten der beim Kochen von P t H_2O entweichenden Dämpfe in die wässerigen Lsgn. von $CuCl_2$, $(NO_3)_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder die Lsgn. dieser Salze in Alk. oder ., besonders in der Wärme (Casoria, Berz. **24**. 144). Matt, grau,

gesintert (Hvosleff), schwarzes Pulver, das bei Luftabschluss zu rothgelben, metallischen Kugeln schmilzt wie Sb_2S_3 (Casoria).

Cu_3P_2 bildet sich durch Kochen von gewöhnlichem P mit öfters erneuerter konz. Lsg. von $CuSO_4$, Zertheilen des Niederschlages von Cu_3P_2 und basischem Phosphat, Auswaschen des schmutzig grauschwarzen Pulvers mit H_2O und Kochen mit einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, wobei Cu_3P_2 zurückbleibt; die Lsg. enthält H_2SO_4, H_3PO_3 und H_3PO_4; CuO verhält sich ähnlich wie $CuSO_4$; $CuCl_2$ wird zu Cu_2Cl_2 (Böttger, Jahrb. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. **1855/56**. 31); bei der Einwirkung von P auf $CuSO_4$-Lsg. in der Wärme entstehen Cu_3P_2, Cu (vergl. auch unten bei Kulisch), H_2SO_4 und H_3PO_4, die Bildung von H erfolgt erst nach nahezu vollständiger Fällung des Cu; der Ueberschuss des P wird durch Behandlung mit heissem H_2O, zuletzt mit CS_2 entfernt (Sidot, C. r. **84**. 1454). Die Darstellung in grösserem Massstabe für metallurgische Zwecke erfolgt durch Kochen von $CuSO_4$-Lsg. mit P bis zur vollständigen Fällung des Cu als amorpher Niederschlag, Waschen und Trocknen, sodann Schmelzen desselben, wobei unter 10% Verlust ein grauweisser, metallischer Regulus entsteht, der unter dem Hammer gepulvert wird (The metallurgical Review **2**. 456; siehe auch bei Eigenschaften Sidot l. c.). Durch Reduktion von $Cu_3P_2O_8$ mit feingepulverter Holzkohle im bedeckten Tiegel (Priwoznik, B. u. H. Jahrb. **1886**. 1; vergl. dagegen oben bei Abel l. c.). Beim Ueberleiten von PH_3 über erh. $CuCl_2$ (Rose, P. A. **24**. 328); beim Einleiten von PH_3 in $CuSO_4$-Lsg. beginnt die Fällung von Cu_3P_2 erst nach drei Viertelstunden, nimmt dann rasch zu, die Lsg. enthält H_3PO_4; der Niederschlag ist bei Luftabschluss mit heissem H_2O zu waschen, bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des P metallisches Cu ab (Rose, P. A. **14**. 188; l. c.; Buff l. c. **22**. 353).

Das mit P dargestellte Cu_3P_2 ist ein grauschwarzes Pulver, bei längerem Kochen mit HCl nur theilweise unter Entwickelung von PH_3 als Cu_2Cl_2 lösl., gibt mit H_2O und J unter Erhitzen Cu_2J_2, H_3PO_4 und HJ, entzündet sich mit $KClO_3$ gemischt und in Papier gewickelt ruhig durch Schlag; entwickelt mit gepulvertem KCN gemischt bei schwachem Erwärmen mit H_2O selbstentzündlichen PH_3, mit 80% Alk. nichtentzündlichen PH_3 (Böttger l. c.); schwarzes Pulver, an der Luft und unter H_2O unveränderlich, vom SG. 6,350; schmilzt in Rothglut unter Verlust von 10% zum grauweissen, metallischen, leicht zu pulvernden Klumpen, verwandelt sich in höherer T. unter Verlust von P in eine stahlharte, weisse Masse von ausserordentlichem Klange, verbrennt fein gepulvert in Cl sehr lebhaft, entwickelt mit KCN und H_2O entzündlichen PH_3, wird von HCl, H_2SO_4 in der Kälte nicht verändert, verpufft mit KNO_3 lebhaft (Sidot l. c.); nach Priwoznik (l. c.) sehr spröde, glänzende, stahlgraue, pulverisirbare Granalien, härter als Cu und Schmiedeeisen, weicher als Stahl; an der Luft längere Zeit haltbar. Nach Rose aus $CuCl_2$ (l. c.) dargestellt ein schwarzes Pulver, das sich durch starkes Glühen bei Luftabschluss zu einer grauschwarzen, metallischen Masse vereinigt, bei keiner T. kupferroth wird, im H-Strome heftig geglüht die Hälfte des P verliert (Rose, P. A. **4**. 110); aus $CuSO_4$ bereitet, schwarze Flocken, nach gelindem Erhitzen im Vakuum kupferroth wie durch Zn gefälltes Cu (Rose), schwer schmelzbar, doch leichter als Cu selbst (Landgrebe). Das aus $CuSO_4$ dargestellte Cu_3P_2 ist nicht

rein, enthält stets Cu beigemischt (Kulisch, Inaug.-Diss. Berlin 1885; A. **231**. 327). Beide Arten sind llösl. in HNO_3 unter Bildung von H_3PO_4, lösl. in H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2, in HCl bei Luftzutritt nur lösl. wie metallisches Cu (Rose); das aus $CuSO_4$ bereitete und nicht erh. ist in konz. HCl völlig lösl. unter Bildung von nichtentzündlichem PH_3 (Buff).

Cu_5P_4 soll beim Erhitzen einer Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ mit P im geschlossenen Rohre entstehen (Senderens, C. r. **104**. 175). Ob nicht ein Gemenge von Cu_3P_2 und Cu_2P_2 (?).

Cu_3P_2 entsteht durch Erhitzen von $CuHPO_4$ im H-Strome auf T., die Glas noch aushält, unter anfänglicher Bildung von gelbem Cu_2O, weiterhin von H_2O als nach dem Erkalten krystallin. Masse (Rose, P. A. **24**. 331); durch Erhitzen von Cu und P im geschlossenen Rohre, somit unter höherem Drucke, als silberglänzende, spröde, zerreibliche Masse vom SG. 5,14; verliert beim Erhitzen im Röhrchen einen Theil seines P und scheint mit dem Rose'schen Phosphid identisch zu sein (Emmerling, B. **1879**. 152). Beim Erhitzen von $CuHPO_3$ in NH_3-Lsg. mit rothem P im geschlossenen Rohre auf 130° als graues, krystallin. Pulver; wird die T. von 130° nicht überschritten, so ist es frei von metallischem Cu, graphitähnlich; in verd. HCl oder HNO_3 llösl.; explodirt mit $KClO_3$ oder KNO_3 gemischt durch Schlag; die Lsg. in HCl gibt mit K_2CO_3 eine Fällung von CuO_2, mit $AgNO_3$ und NH_3 metallisches Ag (Granger, C. r. **117**. 231). Nach Abel (l. c.) entstehen nach der Rose'schen Methode Produkte, die höchstens Cu_6P_2 sind, mitunter noch weniger P enthalten.

$10Cu_6P_2 . Zn_6P_2$ bildet sich beim Schmelzen von Messing mit P_2O_5 und Kohlenpulver unter einer Decke von $Na_2B_4O_7$. Spröder, blätterig-krystallin., bläulichweisser Regulus (Hvosleff, A. **100**. 99).

Cuprihypophosphit $Cu(H_2PO_2)_2$ entsteht durch Lösen von $Cu(OH)_2$ in kalter H_3PO_2; die Lsg. ist lange Zeit bei gewöhnlicher T. haltbar, kann in verd. Zustande auch erh. werden, zersetzt sich beim Verdunsten selbst im Vakuum in der Kälte, scheidet bei hinreichender Konzentration Cu ab (Rose, P. A. **12**. 291). Aus Lsgn. von $Ba(H_2PO_2)_2$ und $CuSO_4$ erfolgt bei ca. 60° Abscheidung von sogen. Kupferwasserstoff; einmal wurden kleine Kryst. von obiger Formel erhalten, die bei 65° unter Herumschleudern der ganzen Masse sich zersetzten (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 199).

Cupriphosphit $CuHPO_3 . 2H_2O$ fällt aus $CuCl_2$ und $(NH_4)_2HPO_3$ als schön blauer (Rose, P. A. **12**. 292), als weissblauer, flockiger Niederschlag (Wurtz, A. ch. [3] **16**. 213), der ohne Zersetzung zu waschen und in mässiger T. zu trocknen ist; aus wässeriger Lsg. von H_3PO_3 und Kupferacetat körnig-krystallin. (Wurtz l. c.), schön blauer Niederschlag (Rammelsberg, P. A. **132**. 491), gibt beim Erhitzen in der Retorte H_2O, H und einen braunen Rückstand von Cu und $Cu_3P_2O_8$ (Rose), verliert über H_2SO_4 0,5 Mol. H_2O, bei 120° unter theilweiser Zersetzung 16,8% (Rammelsberg), bei 130° 15% (Wurtz), kann mit H_2O ohne Zersetzung gekocht werden (Rammelsberg), scheidet mit wässeriger H_3PO_3 Cu ab (Rose).

Cupriphosphate.

Saures Cupriorthophosphat $CuHPO_4$ (?) entsteht aus CuO-Salzen und Na_2HPO_4 (Rose); nach Rammelsberg (P. A. **68**. 383) ist der durch Eintröpfeln von $3CuSO_4$ in heisse Lsg. von $2Na_2HPO_4$ entstehende Niederschlag $4CuHPO_4.CuH_4P_2O_8$; in dem vollständig ausgewaschenen und bei 100 bis 110° getrockneten Niederschlag hat Weineck (A. **156**. 57) 9CuO, $2Na_2O$, $4P_2O_5$ gefunden, der Körper kann somit kein einheitlicher sein. Der Thrombolit ist $2CuHPO_4.3H_2O$; amorph, lauch- bis smaragdgrün, SG. 3,4 (Breithaupt und Plattner, J. pr. **15**. 321). Ob die beim Eindampfen einer Lsg. von $Cu_3P_2O_8$ in wässeriger H_3PO_4 zurückbleibende amorphe, gummiartige Masse ein saures Salz ist, bleibt ungewiss.

Neutrales Cupriorthophosphat $Cu_3P_2O_8.3H_2O$ wird durch Fällen von CuO-Salzlsgn. mit den Phosphaten von K, Na, NH_4 erhalten, wobei die Flüss. saure Reaktion annimmt (Mitscherlich); entsteht nur bei grossem Ueberschuss von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ (Steinschneider, Inaug.-Diss. Halle 1890). Bei Zusatz von mehr Na_2HPO_4 zum Filtr. von $Cu_3P_2O_8$ entsteht ein Niederschlag von 8CuO auf $3P_2O_5$ (Rammelsberg l. c.; Metzner, A. **149**. 67). Durch Lösen von $CuCO_3$ in wässeriger Lsg. von H_3PO_4 und Erwärmen auf 70° (Debray, A. ch. [3] **61**. 439). Durch Erhitzen von $Cu(NO_3)_2$ mit $CaHPO_4$ auf weniger als 100° (Debray l. c.). Blaugrünes (Mitscherlich), schön blaues, krystallin. Pulver (Debray), unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren, auch SO_2, H_3PO_4, $C_2H_4O_2$, wlösl. in NH_4-Salzen; sofort lösl. (Steinschneider l. c.); wird beim Erhitzen unter Verlust von H_2O braun, gibt beim Erhitzen mit H_2O im geschlossenen Rohre $4CuO.P_2O_5.H_2O$ und freie H_3PO_4 (Debray), geht beim Kochen mit $AgNO_3$ quantitativ in $Cu(NO_3)_2$ und Ag_3PO_4 über (Steinschneider l. c.); KJ wird zersetzt; in $Na_2S_2O_3$ in der Kälte lösl. (Steinschneider).

Basische Cupriorthophosphate. Der Pseudomalachit oder Phosphorochalcit ist ein basisches Phosphat, dessen Formel zwischen $6CuO.P_2O_5.3H_2O$ (Kühn, A. **34**. 218; Rhodius, P. A. **62**. 369; Church, Ch. N. **10**. 217; Bergmann, J. Min. **1858**. 195), $5CuO.P_2O_5.2H_2O$ (Kühn l. c.; Arfvedson, Berz. J. **4**. 143; Nordenskjöld, J. **1858**. 724; Hermann, J. pr. **37**. 175) und $5CuO.P_2O_5.3H_2O$ (Kühn l. c.; Hermann l. c.; Berthier, A. Min. **8**. 334; Nordenskjöld l. c.; Bergemann, Schw. **54**. 305; Heddle, Phil. Mag. [4] **10**. 39) schwankt.

$\mathbf{4CuO.P_2O_5.H_2O}$, natürlich als Libethenit, ist rhombisch, auch derb, nierenförmig, olivengrün, gewöhnlich dunkelgrün, harzglänzend, SG. 3,6 bis 3,8. Analysen bei Kühn (A. **51**. 154) und Anderen; H_2O-Gehalt gleich $2H_2O$ geben an Berthier (l. c.) und Rhodius (l. c.).

Entsteht beim Erhitzen von $Cu_3P_2O_8$ mit H_2O im geschlossenen Rohre nach: $4Cu_3P_2O_8 = 3(4CuO.P_2O_5) + P_2O_5$; wird dabei in octaedrischen Kryst. ausgeschieden (Debray, A. ch. [3] **61**. 439). Bei der Einwirkung von $Cu(NO_3)_2$ auf $CaHPO_4$ bei mehr als 100° (Debray l. c.); beim längeren Auswaschen von $Cu_3P_2O_8$ mit H_2O (Steinschneider l. c.). Eigenschaften wie die des natürlichen; verändert sich beim

Kochen mit $AgNO_3$ nicht, wird durch NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ erst nach längerem Stehen gelöst, KJ wird nicht zersetzt, $Na_2S_2O_3$ löst es nur in der Wärme (Steinschneider).

$4CuO.P_2O_5.3H_2O$, natürlich als Tagilit, ist monoklin, faserig, auch erdig, span- bis smaragdgrün; SG. 4,1 (Breithaupt). Analysen bei Hermann (J. pr. **37**. 184), Field (Ch. G. **1859**. 223).

Doppelsalze. **$CuKPO_4$** entsteht beim Zusammenschmelzen von $Cu_3P_2O_8$ mit überschüssigem K_2HPO_4 und Auslaugen mit H_2O als blaugrünes, aus unregelmässigen Blättchen bestehendes Pulver, ziemlich der angegebenen Formel entsprechend (Grandeau, A. ch. [6] **8**. 193); beim Zusammenschmelzen von CuO mit $K_4P_2O_7$, auch mit wenig K_2HPO_4; kryst. schwieriger; bei mehr CuO entstehen auch rothe Kryst. von Cu_2O (Ouvrard, C. r. **111**. 177).

$Cu_8K_2(PO_4)_6$ bildet sich beim Zusammenschmelzen von CuO oder $CuCO_3$ mit KPO_3; breite, bläulichgrüne Krystallblätter (Ouvrard l. c.).

$Cu_3Na_6(PO_4)_4$ wird durch Zusammenschmelzen von CuO mit $Na(NH_4)HPO_4$ (Wallroth, Bl. [2] **39**. 316), von CuO und $NaPO_3$ (Ouvrard l. c.) erhalten. Bläuliches, krystallin. Pulver, in Essigsäure unlösl., in stärkeren Säuren lösl., zum grünen Glase schmelzbar (Wallroth l. c.).

$Cu_2Na_2(PO_4)_2$ entsteht wie voriges bei Ueberschuss von CuO (Ouvrard l. c.).

Der aus 3 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. Na_2HPO_4 entstehende Niederschlag (siehe bei $Cu_3P_2O_8$), der 9CuO, $2Na_2O$ und $4P_2O_5$ enthält (Weineck, A. **156**. 57), könnte ein Gemenge von $6R_3PO_4$ und $R_4P_2O_7$ ein.

$3Cu_3P_2O_8.2NaCl$ wird durch Fällung von überschüssigem $CuCl_2$ mit Na_2HPO_4 erhalten (Steinschneider l. c.).

$5Cu_3P_2O_8.3NaCl$ entsteht durch Fällung mit überschüssigem Na_2HPO_4 (Steinschneider l. c.).

$3Cu_3P_2O_8.Na_2HPO_4$ bildet sich bei der Fällung von überschüssigem $CuSO_4$ mit Na_2HPO_4; dabei entsteht nicht, wie Rammelsberg (P. A. **68**. 383) angegeben, $8CuO.3P_2O_5$; auch bei längerem Auswaschen von $2Cu_3P_2O_8.Na_2HPO_3$ mit H_2O; bei noch längerer Einwirkung von H_2O entsteht $4CuO.P_2O_5.H_2O$, das von Debray, Sarrazin und Friedel durch Einwirkung von H_2O unter Druck erhalten wurde (Steinschneider l. c.).

$2Cu_3P_2O_8.Na_2HPO_4$ entsteht durch Fällung von $CuSO_4$ mit überschüssigem Na_2HPO_4; geht durch Waschen mit H_2O in das vorige über (Steinschneider l. c.).

$Cu_3P_2O_8.Na_2HPO_4$ wird durch Fällung von $Cu(NO_3)_2$ in geringem Ueberschuss durch Na_2HPO_4 erhalten; bei grossem Ueberschuss von $Cu(NO_3)_2$ entsteht $Cu_3P_2O_8$ und etwas basisches Nitrat; bei Ueberschuss von Na_2HPO_4 bildet sich $2Cu_3P_2O_8.Na_2O.P_2O_5$ (?), das durch Waschen mit H_2O zersetzt wird (Steinschneider l. c.).

$Cu(NH_4)_7(PO_4)_3 + 3NH_3 + 7H_2O$ entsteht durch Lösen des sauren Phosphates in NH_3 und Zusatz von alkoholischem NH_3; himmelblaue, monokline Kryst., llösl. in H_2O, die an der Luft unter Verlust von NH_3 in ein bläulichweisses Pulver zerfallen (Metzner, A. **149**. 66).

Cupriammoniumorthophosphate. $3CuO.4NH_3.P_2O_5$ oder $Cu(NH_3)_4.Cu_2(PO_4)_2$ wird durch Lösen von frisch gefälltem $Cu_3P_2O_8$ in NH_3 nach längerer Zeit und Fällen mit Alk. erhalten; die Lsg. ist dunkelblau, löst Cellulose; die Fällung mit Alk. ist anfangs ein tiefblauer Syrup, der zur grünblauen, krystallin., in H_2O fast unlösl. Masse eintrocknet; llösl. in NH_3 (Schiff, A. 123. 41).

$2CuO.20NH_3.3P_2O_5.21H_2O$ (?) entsteht durch Lösen von $8CuO.3P_2O_5$ (vergl. unter $3Cu_3P_2O_8.Na_2HPO_4$) in möglichst wenig NH_3 und Ueberschichten mit einer Lsg. von NH_3 in absolutem Alk.; der sich ausscheidende, dunkelblaue Syrup wird in NH_3 gelöst, wieder mit alkoholischem NH_3 überschichtet und gibt nach Wochen deutliche himmelblaue (!), monokline Kryst.; llösl. in H_2O, riecht stark nach NH_3; zerfällt bei gewöhnlicher T. an der Luft unter Abgabe von NH_3 zum bläulichweissen Pulver (Metzner, A. 149. 66). Der Farbe nach kaum eine Tetrammoniumverbindung.

Neutrales Cupripyrophosphat $Cu_2P_2O_7$ entsteht durch Fällung eines CuO-Salzes mit nicht überschüssigem $Na_4P_2O_7$ als grünlichweisses Pulver; wird durch Kochen der Lsg. des amorphen Salzes in SO_2 krystallin.; bei 100° getrocknet blau, nach dem Glühen hellblau; lösl. in NH_3 und Mineralsäuren (Schwarzenberg, A. 65. 156), auch in $Na_4P_2O_7$ mit tiefblauer Farbe (Stromeyer, Schwarzenberg, Gladstone, Soc. [2] 5. 435); wird beim Kochen mit KOH in CuO und K_2HPO_4 (Schwarzenberg), mit Na_2HPO_4 in $Cu_3P_2O_8$ (?) und $Na_4P_2O_7$ zersetzt (Stromeyer); gibt durch Glühen im H-Strome Cu_6P_2, P_2O_3, PH_3 und H_2O (Schwarzenberg). Traubenzucker reduzirt aus der Lsg. in NH_3 Cu und Cu_2O. Es existirt auch ein allotropes Salz (Gladstone l. c.).

Doppelsalze. $Cu_2K_2P_2O_7$ (?) entsteht durch Fällen und Wiederauflösen eines CuO-Salzes mit $K_4P_2O_7$; äusserst llösl.; fast nicht kryst. zu erhalten. Zn fällt die Lsg. nicht, Fe erst nach einigen Tagen (Persoz, A. ch. [3] 20. 315).

$Cu_2P_2O_7.CuNa_2P_2O_7.3,5H_2O$ bildet sich beim Lösen von überschüssigem $Cu_2P_2O_7$ in heisser Lsg. von $Na_4P_2O_7$ und Abkühlen der filtr. Lsg. als weisse, krystallin., in H_2O unlösl., sehr leicht verwitternde Krusten (Fleitmann und Henneberg, A. 65. 387).

$CuNa_2P_2O_7$ fällt aus der Mutterlauge des vorigen beim Abdampfen auf dem Wasserbade als schwach blaue Masse, bei langsamem Abdampfen deutlich krystallin. (Fleitmann und Henneberg l. c.), himmelblau (Persoz l. c.); in H_2O unlösl., schmilzt beim Glühen (Fleitmann und Henneberg).

$CuNa_2P_2O_7.Na_4P_2O_7$ fällt aus der syrupdicken Mutterlauge des vorigen beim freiwilligen Verdunsten, nachdem zuerst $Na_4P_2O_7$ kryst. ist; blaue (Fleitmann und Henneberg), himmelblaue (Persoz) Krystallwarzen; schmilzt in Glühhitze, verhält sich gegen Zn und Fe wie das K-Doppelsalz (Persoz).

Cupriammoniumpyrophosphate. $2CuO.4NH_3.P_2O_5.H_2O$ oder $[Cu(NH_3)_4Cu]P_2O_7.H_2O$ entsteht durch Lösen von $Cu_2P_2O_7$ in NH_3; die dunkelblaue, Cellulose lösende Flüss. wird schon bei gewöhnlicher T. unter Verlust von NH_3 grün und gibt beim Eindampfen grüne, in H_2O wlösl.

Krystallwarzen; gibt beim Erhitzen unter Aufblähen eine bläulichweisse, schwammige, in NH_3 und Säuren llösl. Masse, weiterhin $Cu_2P_2O_7$ (Schiff, A. **123.** 1).

$8CuO.8NH_3.3P_2O_5.8H_2O$ scheidet sich beim Ueberschichten der Lsg. von $Cu_2P_2O_7$ in NH_3 mit Alk. allmählich als Krystallwarzen ab; wird beim Glühen braun, in H_2O wlösl. (Schwarzenberg, A. **65.** 133).

Cupridimetaphosphat $Cu(PO_3)_2$ wird durch Abdampfen einer mit verd. H_3PO_4-Lsg. vermischten Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ bis zur Trockne und Erhitzen auf 316° als bläulichweisses Pulver erhalten (Maddrell, A. **61.** 60); das beste Verhältniss ist $4CuO$ auf $5H_3PO_4$; im Kleinen ist vortheilhafter $Cu(NO_3)_2$, im Grösseren geglühtes und gepulvertes CuO zu verwenden (Fleitmann, P. A. **78.** 242); durch Neutralisiren von H_3PO_4-Lsg. mit $CuCO_3$ bei gewöhnlicher T. (bei 70° entsteht $Cu_3P_2O_8.3H_2O$) (Steinschneider l. c.); bläulichweiss, unlösl. in H_2O, lösl. in konz. H_2SO_4 (Maddrell), nur in NH_3 und H_2SO_4 in der Wärme lösl., in letzterer als Orthophosphat (Fleitmann).

$Cu(PO_3)_2.4H_2O$. Auf Zusatz von $Na_2(PO_3)_2$ zu $CuSO_4$-Lsg. entsteht keine Fällung; erst auf Zusatz von Alk. oder beim Verdunsten scheidet sich ein hellblaues Pulver aus; aus konz. Lsgn. von $CuCl_2$ und $Na_2(PO_3)_2$ kleine, rundliche Kryst., unlösl. in H_2O; verliert bei 100° kein H_2O; gewöhnlich mit etwas $CuCl_2$ verunreinigt (Fleitmann l. c.).

Mit $Na_6(PO_3)_6$ (Hexametaphosphat) bildet sich aus $CuCl_2$-Lsg., nicht aus $CuSO_4$-Lsg. ein bläulichweisser, im Ueberschuss jedes der beiden Salze lösl. Niederschlag (H. Rose).

$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4.4H_2O$, auch **$2H_2O$** entsteht auf Zusatz von Alk. zu dem Gemische der konz. Lsgn. von $1CuCl_2$ und $2(NH_4)_2(PO_3)_2$; sehr wlösl., lebhaft blaue, verworrene Krystallnadeln; bei 100° entweichen 2 Mol. H_2O; bei Ueberschuss von $(NH_4)_2(PO_3)_2$ bilden sich luftbeständige Kryst. mit $2H_2O$, die bei 100° nicht abgegeben werden (Fleitmann l. c.).

Kupfersalze substituirter Phosphorsäuren. Cupriamidopyrophosphat $Cu_3[P_2O_3(NH_2)O_3]_2.2H_2O$ entsteht durch Kochen der aus Chlorphosphorstickstoff mit NH_3 und Alk. erhaltenen, schwach angesäuerten Flüss. mit $CuSO_4$-Lsg. als blauer, flockiger Niederschlag; schmilzt in der Hitze unter Aufblähen, wird schwarz, dann heller, entwickelt NH_3, gibt ein weisses Sublimat (Gladstone, Soc. **3.** 135; Gladstone und Holmes l. c. [2] **2.** 225).

Cupritriamidopyrophosphat $Cu[P_2O_3(NH_2)_3O]_2$ entsteht durch Mischen der Lsg. der Säure mit der Lsg. eines CuO-Salzes in überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$ oder Digestion der Säure mit Lsg. von Kupferacetat als grünes, in NH_3 unlösl. Pulver, aus dem verd. Säuren Cu ausziehen. Die Säure fällt eine mit HNO_3 schwach angesäuerte Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ blassblau (Gladstone und Holmes, Soc. [2] **4.** 1).

Die Verbindungen mit Pyrophosphornitrilsäure (Gladstone und Holmes, Soc. [2] **7.** 15) und Tetraphosphopentazotsäure (Gladstone, Soc. [2] **6.** 261) bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Cupridiamidosulfophosphat $Cu[PS(NH_2)_2O]_2$ fällt aus der neutralisirten Lsg. der Säure durch $CuSO_4$-Lsg. als gelblichweisser, flockiger Niederschlag, unlösl. in NH_3 und verd. HCl, lösl. in KCN; wird beim Trocknen braun; entwickelt beim Erhitzen im Röhrchen NH_3 und $(NH_4)_2S$ (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 3. 1).

Kupfer und Arsen.

Die beiden Elemente verbinden sich in sehr verschiedenen Verhältnissen; inwieweit wahre Verbindungen oder Legirungen vorliegen, ist unbestimmt. Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit von Cu-As-Legirungen gibt Hampe (Ch. Z. 16. 726) die folgenden Zahlen:

	Festigkeit pro 1 qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt bei 1 m Länge Ohm	Relative Leitfähigkeit	Durchmesser des feinsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,2161 As	41,6	0,02567 „ 16,2°	61,05	0,0306	8,9440
Cu mit 0,3510 As	51,1	0,031239 „ 16,2°	50,15	0,0306	8,9470
Cu mit 0,8080 As	48,89	0,052294 „ 16,2°	29,96	0,0350	8,9320

Bekannt sind folgende Arsenide:

$C_{18}As_2$, natürlich als Whitneyit, derb bis feinkörnig-krystallin.; SG. 8,25 bis 8,64, blassröthlich, auch graulichweiss, läuft bronzefarben bis bräunlichschwarz an. Analysen bei Genth (Sill. [2] 27. 400), Forbes (Phil. Mag. [4] 20. 423).

$Cu_{12}As_2$, natürlich als Algodonit, derb, metallglänzend, silberweiss bis stahlgrau, läuft an der Luft an; SG. 7,62. Analysen bei Field (l. c.), Genth (l. c.). Bildet sich durch längeres Schmelzen der beiden Elemente oder des Cu_6As_2 als weisse bis stahlgraue Masse (Descamps, C. r. 86. 1022, 1065).

Cu_6As_2, natürlich als Domeykit, derb, auch nierenförmig, metallglänzend, rein weiss bis stahlgrau, an der Luft anlaufend; SG. 7,62. Analysen bei Domeyko (A. Min. [4] 3. 5), Field (Soc. 10. 289), Forbes (Quart. J. Geol. Soc. 17. 44), Genth (Sill. [2] 23. 193), Rammelsberg (P. A. 71. 305), Blythe (Soc. 1. 213). Bildet sich durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in entsprechenden Verhältnissen; SG. 7,81 (Descamps l. c.).

Cu_5As_2 wird durch Cu aus HCl-haltigen As-Lsgn. als grauer Niederschlag gefällt (Reinsch, J. pr. 24. 244), verliert durch Glühen im H-Strome As und hinterlässt Cu_6As_2 (Lippert, J. pr. 81. 168). Bildet sich durch Erhitzen von $Cu(NO_3)_2$ mit As im geschlossenen Rohre (Senderens, C. r. 104. 175).

Cu_4As_2 entsteht durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichte der beiden Elemente ohne Feuererscheinung; weissgrau, spröde, feinkörnig (Gehlen); durch Glühen von Cu, As_4O_6 und schwarzem Fluss entsteht

das sogen. Weisskupfer, auch weisser Tombak; fällt durch Einwirkung von metallischem As auf wässerige Lsg. von CuO-Salzen als schwärzlicher Niederschlag, durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax krystallin.; SG. 7,76 (Descamps l. c.).

Cu_3As_2 entsteht beim Ueberleiten von AsH_3 über trockenes $CuCl_2$ nach: $3CuCl_2 + 2AsH_3 = Cu_3As_2 + 6HCl$; beim Einleiten von AsH_3 in $CuSO_4$-Lsg. (Kane, P. A. **44**. 471); schwarzer Niederschlag (Dumas); auch aus trockenem $CuSO_4$ beim Ueberleiten von AsH_3 und Ausziehen der gebildeten H_2SO_4 mit H_2O (Kane l. c.); durch Reduktion von $Cu_3As_2O_8$ mit KCN als bläulichgraue, krystallin., sehr spröde Masse vom SG. 6,94 (Descamps); beim achtmaligen Pressen eines Gemenges der beiden Elemente unter 6500 Atm. (Spring, Belg. Ac.-Bl. [3] **5**. 229).

Cupriarsenit $CuHAsO_3$ entsteht durch Fällung einer Lsg. eines CuO-Salzes, von $CuO.4NH_3$, von $CuO.4NH_3.SO_3$ (Bloxam, Soc. **15**. 281) mit Lsg. von $K_2O.2As_2O_3.2H_2O$ (Scheele); zur heissen Lsg. von 32 Thln. $CuSO_4.5H_2O$ wird die Lsg. von 11 Thln. As_4O_6 in 32 Thln. K_2CO_3 zugesetzt (Scheele). Zeisiggrüner Niederschlag, der beim Erhitzen in H_2O, As_4O_6 und CuO zerfällt (Proust, N. Gehl. **3**. 432); der Glührückstand enthält Kupferarsenid und -arseniat, letzteres lösl. in verd. HNO_3 (Simon, P. A. **40**. 440); lösl. in KOH mit blauer Farbe, zerfällt beim Erhitzen in Cu_2O und Kaliumarsenit und -arseniat (Vauquelin, J. Ph. **9**. 230; Bonnet, P. A. **37**. 300); farblos lösl. in NH_3-Flüss. (Berzelius), gibt beim Erwärmen mit SO_2 Cu_2O (Vogel). Die Zusammensetzung des Niederschlages ist schwankend; durch Fällung von $CuSO_4$ mit verd. Lsg. von $K_2O.2As_2O_3.2H_2O$ enthält er neben $CuHAsO_3$ auch As_4O_6; dasselbe Salz fällt aus dem Filtr. nach Zusatz von $CuSO_4$ beim Neutralisiren mit NH_3; der durch das Salz $2Na_2O,3As_2O_3$ entstehende Niederschlag enthält 2,35 Mol. CuO, 1 Mol. As_2O_3 und 0,92 Mol. H_2O; der aus $CuO.4NH_3.SO_3$ mit wässeriger Lsg. von As_4O_6 gefällte ist lufttrocken $2CuO.As_2O_3 + 2{,}89H_2O$, bei 100° getrocknet $CuHAsO_3$ (Bloxam l. c.). Findet unter dem Namen Scheele-sches oder Schwedisches Grün Anwendung als Malerfarbe. Die Lsg. von $CuCO_3$ in Lsg. von überschüssiger As_4O_6 wird weder durch Säuren, noch Alkalien gefällt; gibt beim Abdampfen einen gelbgrünen Rückstand (Berzelius).

Cupriarseniate.

Saure Cupriarseniate. **$2CuO.As_2O_5.3H_2O$** entsteht durch Abdampfen der sauren Lsg. von $CuCO_3$ in wässeriger Lsg. von H_3AsO_4 bei 70° als blassblaue, perlglänzende Blättchen (Debray, A. ch. [3] **61**. 423, 443). Ein wasserfreies Salz gleicher Zusammensetzung ist von Berzelius dargestellt.

$8CuO.3As_2O_5$ fällt aus überschüssigem $Cu(NO_3)_2$ mit Na_2HPO_4 als hellblauer, bei 120° mattgrün werdender Niederschlag (Hirsch, Inaug.-Diss. Halle 1891).

$5CuO.2As_2O_5.3H_2O$ wird durch Fällung eines CuO-Salzes mit mehr als zur Fällung ausreichendem $(NH_4)_2HAsO_4$ als fast NH_3-freier, schön hellblauer Niederschlag erhalten (Salkowski, J. pr. **104**. 166);

entsteht bei Anwendung von Na_2HAsO_4 nur mit grossem Ueberschuss von $CuSO_4$ (Hirsch l. c.); der so gefällte Niederschlag enthält Na_2O (Salkowski l. c.), verliert nach dem Trocknen bei 130° beim nachfolgenden Glühen $3H_2O$ (Salkowski), schmilzt in höherer T. ohne Zersetzung zur olivengrünen Masse, wird von Kohle beim Glühen zersetzt (Proust); lösl. in wässeriger SO_2, ohne Cu_2O zu geben (Vogel).

Neutrales Cupriarseniat $Cu_3As_2O_8.4H_2O$ entsteht aus $Cu(NO_3)_2$ und $Ca_3As_2O_8$ bei 50 bis 60°; blau, amorph, geht beim Erhitzen mit H_2O in $4CuO.As_2O_5.H_2O$ über (Debray); durch Erhitzen von metallischem Cu mit Lsg. von $H_3As_2O_4$ auf 180 bis 200° in dünnen Blättchen oder Prismen (Coloriano, Bl. [2] **45**. 241, 279); beim Zusatz von $C_2H_3NaO_2$ zum Filtr. der Fällung von überschüssigem $CuSO_4$ mit Na_2HAsO_4, auch durch Umsetzung von $CuCl_2$ mit Ag_3AsO_4 (Hirsch l. c.). Dasselbe Salz mit $5H_2O$ natürlich als Trichalcit; seideglänzende, spangrüne, radial gruppirte Nadeln (Hermann, J. pr. **73**. 212). Gibt folgende Doppelsalze:

$6Cu_3As_2O_8 + 2Na_2HAsO_4 + 19H_2O$;

$6Cu_3As_2O_8 + 2NaH_2AsO_4 + Na_2HAsO_4 + 13{,}5H_2O$, auch $16H_2O$ und $33{,}5H_2O$;

$4Cu_3As_2O_8 + Na_2HAsO_4 + 11H_2O$;

$2Cu_3As_2O_8 + NaH_2AsO_4 + 5H_2O$; sämmtlich hellblaue Niederschläge, die beim Erhitzen mattgrün werden (Hirsch l. c.); ebenso

$5Cu_3As_2O_8 + 3NaCl + 19H_2O$, auch $23H_2O$;

$3Cu_3As_2O_8 + 2NaCl + 13{,}5H_2O$, auch $17{,}5H_2O$;

$2Cu_3As_2O_8 + NaCl + 7{,}5H_2O$; letztere entstehen alle aus $CuCl_2$ und Na_2HAsO_4 (Hirsch).

Basische Cupriarseniate. $4CuO.As_2O_5.H_2O$, natürlich als Olivenit, rhombische Kryst., isomorph mit Libethenit, dem analogen Phosphat, auch nadel-, trauben-, nierenförmig; SG. 4,1 bis 4,4; olivengrün bis braun. Analysen bei Kobell (P. A. **18**. 249), Richardson (Thomson, Outlines of Min. London 1836), Thomson (l. c. 615), Hermann (J. pr. **33**. 291), Damour (A. ch. [3] **13**. 404). Künstlich durch Erhitzen von $Cu_3As_2O_8.4H_2O$ mit H_2O auf 200° oder besser mit $Cu(NO_3)_2$-Lsg. auf etwas über 100° (Debray l. c.); beim Behandeln dieses Salzes mit heissem H_2O (Coloriano l. c.); durch Fällung von überschüssiger konz. Lsg. von $CuCl_2$ mit Na_2HAsO_4 (Hirsch l. c.). Olivengrüne Kryst. von der Form des Olivenits (Debray); weiss, sehr beständig, wird von $AgNO_3$ nicht zersetzt, färbt sich beim Stehen mit Na_2HAsO_4 blau. Die Konstitution soll $Cu(CuOH).AsO_4$ sein (Hirsch l. c.).

$4CuO.As_2O_5.7H_2O$, natürlich als Euchroit, kryst. rhombisch; SG. 3,39; hell smaragd- oder lauchgrün, glasglänzend. Analysen bei Turner (Ed. Phil. J. **4**. 301), Kühn (A. **51**. 128), Wöhler (l. c. 285).

$5CuO.As_2O_5.2H_2O$, natürlich als Erinit, smaragdgrüne, fast opake, krystallin. Warzen; SG. 4,04 (Turner, A. Phil. [2] **4**. 154).

$5CuO.As_2O_5.5H_2O$, natürlich als Cornwallit, ist amorph, smaragd- bis dunkel spangrün; SG. 4,16 (Lerch, Rammelsberg, Handwb. d. Min. 377).

$5CuO.As_2O_5.9H_2O$, natürlich als Tirolit, ist rhombisch, auch nierenförmig, derb; SG. 3,02 bis 3,10; blass apfel- bis spangrün (Kobell, P. A. **18**. 253).

$6CuO.As_2O_5.3H_2O$, natürlich als Klinoklasit, ist monoklin, auch derb, nierenförmig; SG. 4,19 bis 4,36; schwärzlich blaugrün. Analysen bei Damour (A. ch. [3] **13.** 404), Rammelsberg (Handwb. d. Min. 2. Suppl. 78).

$8CuO.As_2O_5.12H_2O$, natürlich als Chalkophyllit, kryst. hexagonal; smaragd- bis spangrün; SG. 2,4 bis 2,66. Analysen bei Chenevix (Phil. Trans. **1801.** 201); Hermann (J. pr. **33.** 294), Damour (A. ch. [3] **13.** 404).

Cupriammoniumarseniat $2CuO.4NH_3.As_2O_5.3H_2O$ entsteht durch Verdunsten einer Lsg. von $CuHAsO_4$ (?) in NH_3 über CaO als hellblaues, wasserfreies, luftbeständiges Pulver; mit H_2O befeuchtet nimmt es unter Aufquellen $3H_2O$ auf, verliert beim Erwärmen H_2O, dann NH_3, zerfällt in höherer T. in CuO, As_4O_6, H_2O und O (Schiff, A. **123.** 42).

$3CuO.3NH_3.As_2O_5.4H_2O$ entsteht durch Lösen von $4CuO.As_2O_5.H_2O$ in NH_3 und Verdunstenlassen; himmelblaue, trikline Prismen; SG. 3,05. Luftbeständig, verliert bei 300° viel H_2O und NH_3 wird bei beginnender Rothglut ganz zersetzt unter Abgabe von As_4O_6, wird dabei ziegelroth, unlösl. in H_2O, auch von 100° (Damour, J. pr. **37.** 485); damit identisch ist das aus $CuHAsO_3$ durch Lösen in alkoholischem NH_3 und Verdunsten an der Luft entstehende Salz (Girard, C. r. **36.** 794).

Cupribleiarseniat $3CuO.PbO.As_2O_5.2H_2O$, natürlich als Bayldonit, erscheint in warzigen Konkretionen, harzglänzend, gras- bis schwarzgrün; SG. 5,55. Analyse bei Church (Soc. [2] **3.** 265).

Kupfer und Antimon.

Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente erfolgt Vereinigung ohne Feuererscheinung; auch aus Cu und Sb_2S_3 neben Cu_2S zu erhalten. Durch 0,15% Sb wird Cu etwas kalt-, stark rothbrüchig (Karsten); die Cu-reicheren Verbindungen sind um so mehr violett gefärbt, je mehr Cu sie enthalten; verlieren beim Schmelzen im geschlossenen Tiegel kein Sb, geben es aber feingepulvert beim Erhitzen im H-Strome oder auf Kohle vor dem Löthrohre ab, HCl wirkt nur oberflächlich ein, HNO_3 oxydirt beide Elemente (Christofle, Combinais. de l'antimoine avec les métaux. Göttingen **1863.** 16). Die Leitungsfähigkeit für Elektricität nimmt mit steigendem Cu-Gehalte bis Cu_8Sb_2 schnell ab, steigt dann, bis die Zusammensetzung Cu_4Sb_2 entspricht, fällt dann wieder schnell. Cu_4Sb_2 hat ein etwas kleineres Leitungsvermögen als reines Sb. Das SG. erreicht bei Cu_4Sb_2 ein Maximum (Kamensky, Phil. Mag. [5] **17.** 270). Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit einiger Cu-Sb-Legirungen gibt Hampe (Ch. Z. **16.** 726) folgende Zahlen:

	Festigkeit pro qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge Ohm	Relative Leitfähigkeit	Durchmesser des feinsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,260 Sb	52,0	0,02302 „ 21°	68,07	0,0306	8,9480
Cu mit 0,529 Sb	54,87	0,02774 „ 21°	56,50	0,0306	8,9460

Das Refraktionsäquivalent ist für Cu in Cu_4Sb_2 für den Strahl von unendlicher Wellenlänge berechnet = 11,25 (Kanonnikow, B. **1884**. 157).

$CuSb_2$. In den Hohlräumen der erstarrenden Verbindung in treppenförmig angeordneten Rhomboëdern; SG. 6,825; ändert seine Farbe beim Erhitzen im H-Strome, nimmt zuletzt wieder die ursprüngliche an (Christofle l. c.).

Cu_2Sb_2 bildet sich an der Oberfläche der erstarrenden Masse in dicken Nadeln; SG. 7,119 (Christofle), 7,99 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] **18**. 354).

Cu_3Sb_2 ist feinkörniger als die vorigen; SG. 7,387 (Christofle).

Cu_4Sb_2 ist der vorigen gleich; SG. 7,463 (Christofle), scheint eine wahre Verbindung zu sein, löst sich in geschmolzenem Pb einfach auf. Die Kurve für das Leitungsvermögen ist gerade. Durch Schmelzen mit Ag_2S wird Cu verdrängt (Ball, Ch. N. **56**. 275).

Cu_6Sb_2 entsteht durch Spaltung einer Legirung von 50 Cu, 25 Pb und 25 Sb beim Schmelzen, indem daneben eine neue, alle drei Metalle enthaltende Legirung entsteht; durch Zusammenschmelzen mit Ag_2S wird das Cu verdrängt (Ball l. c.).

Cu_8Sb_2, grau, von muschligem Bruch; durch Schmelzen mit Ag_2S wird Cu verdrängt (Ball l. c.).

Ueber eine goldähnliche Legirung von 100 Thln. Cu und 6 Thln. Sb vergl. bei Held (Metallarbeiter **1891**. 26).

Kupferoxydulantimonoxyd $3Cu_2O.Sb_2O_3$ entsteht durch Auflösen des aus Sb-haltigen Erzen dargestellten Garkupfers in kalter oder wenig erw. HNO_3 als regelmässig sechsseitige, goldgelbe, durchscheinende, sehr feine Blättchen, sogen. Kupferglimmer; wird beim jedesmaligen Erhitzen braun, ist im Gebläse zum schwarzbraunen Glase schmelzbar. Konz. HCl zersetzt es vollständig (Hausmann und Stromeyer, Schw. **19**. 241).

Ein **Kupferoxydantimonoxyd** wird von Berzelius als in H_2O unlösl., blassgrün, durch Erhitzen pistaziengrün werdend, verglimmend, kurz erwähnt.

Cuprimetantimoniat $Cu(SbO_3)_2.4H_2O$ entsteht durch Fällen einer Lsg. von $CuSO_4$ mit $KSbO_3$ als hellgrüner Niederschlag, der bei 100° getrocknet $4H_2O$ enthält, bei 260° $3H_2O$ verliert, bei 360° nahezu wasserfrei ist; die letzten Spuren von H_2O entweichen erst in schwacher Rothglut; zeigt über dem Gebläse die Erscheinung des Erglühens; nach dem Glühen grünlichgraues Pulver, unlösl. in Säuren und wässe-

rigen Alkalien (Berzelius, Allen, Ch. N. 42. 193). Enthält nach Ebel (Inaug.-Diss. Berlin 1890) $5H_2O$.

Cupriammoniumpyrantimoniat $2CuO.4NH_3.Sb_2O_5.4H_2O$ entsteht durch Fällen einer $CuSO_4$-Lsg. mit antimonsaurem Kalium (welchem?) als grünblauer Niederschlag, der durch NH_3, ohne sich zu lösen, in ein hellblaues, sandiges, in H_2O unlösl. Pulver übergeht; mit NH_3-haltigem H_2O zu waschen und über H_2SO_4 zu trocknen (Schiff, A. 123. 39).

Kupfer und Wismuth.

Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt schon unter dem S. des Cu; eine Legirung von 1 Thl. Cu und 2 Thln. Bi zeigt Ausdehnung erst lange nach dem Erstarren, eine solche von 1 Thl. Cu und 4 Thln. Bi presst beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus, ist schön roth, grossblätterig, schliesst zwischen den Blättern Kugeln ein (Marx, Schw. 58. 470). Geringer Bi-Gehalt lässt das Cu in der Mitte duktil, macht es jedoch unter dem Hammer hart und spröde; bei 0,6% veranlasst es in der Glühhitze Kantenrisse (Karsten); Bi-Gehalt erniedrigt die Festigkeit ganz erheblich (Roberts-Austen, Ch. Z. 17. 611).

Die Cu-Bi-Legirungen zeigen neben dem wahren Erstarrungspunkte noch einen zweiten, der demjenigen des Bi sehr nahe liegt; diese Erscheinung ist noch bei einem Gehalte von 1% Bi bemerkbar; bei kleinen Mengen Bi im Cu bleibt nach dem Festwerden der Hauptmasse der Legirung ein Theil des Bi noch flüss. und begünstigt die Bildung von stark krystallin. Struktur, bei Bi-reicheren Legirungen wird Bi zum Theile ausgepresst und bildet kleine Körner an der Oberfläche (Roberts-Austen l. c.). CuBi hat SG. 9,634 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] 18. 354).

Kupfer und Kohlenstoff.

Kohlenstoffkupfer. Durch mehrstündiges Glühen und nachheriges Schmelzen von mit Kienruss geschichtetem Cu-Blech werden höchstens 0,2% C aufgenommen; solches Cu ist blass gelbroth, metallglänzend, zeigt auf der Oberfläche ein gestricktes Gefüge, nach dem Schmelzen grobfaserigen, hakigen, nach dem Schmieden sehnigen Bruch; ist in der Kälte duktil, zerfällt in der Wärme unter dem Hammer, verliert durch Schmelzen an der Luft den C leicht (Karsten, Schw. 66. 395).

Cuprikarbonate.

Saures Cuprikarbonat. Das basische $2CuO.CO_2.H_2O$ ist in CO_2-haltigem H_2O etwas lösl.; 30720 Thle. Lsg. enthalten 1 Thl. CuO, nachweisbar durch Fe und $K_4Fe(CN)_6$ (Jahn, A. 28. 111); die unter 4 bis 6 Atm. Druck erhaltene grünliche Lsg. enthält in 4690 Thln.

1 Thl. $CuCO_3$, das beim Kochen als amorphes, basisches Salz abgeschieden wird; der in CO_2-haltigem H_2O unlösl. Rückstand ist $2CuO.CO_2.H_2O$ (Wagner, Fr. 6. 167).

Neutrales Cuprikarbonat ist nur in Form von Doppelsalzen bekannt; siehe diese unten.

Basische Cuprikarbonate. $\mathbf{8CuO.CO_2.5H_2O}$ entsteht aus $2CuO.CO_2.H_2O$ durch Einwirkung von Na_2CO_3 theilweise als braunes Pulver (Deville, A. ch. [3] **33.** 75).

$\mathbf{6CuO.CO_2}$ entsteht durch Kochen von natürlichem oder künstlichem $2CuO.CO_2.H_2O$ mit Lsg. von Na_2CO_3 (Field, Soc. **14.** 70); durch Kochen des Filtr. von der Fällung von $2CuO.CO_2.H_2O$ nach Zusatz von $CuSO_4$ (Field l. c.). Schwarzer Niederschlag, der nach langem Kochen mit der alkalischen Flüss., nach kurzem Kochen mit reinem H_2O in CuO übergeht (Field l. c.).

$\mathbf{3CuO.CO_2.2H_2O}$ fällt beim Lösen von $2CuO.CO_2.H_2O$ in $(NH_4)_2CO_3$ und Verdünnen der Lsg. mit viel H_2O als blauer Niederschlag aus, der bei 50 bis 60° noch 1 Mol. H_2O enthält, bei 110° spangrün wird (Favre, A. ch. [3] **10.** 119).

$\mathbf{5CuO.CO_2.6H_2O}$ bildet sich bei Zersetzung von $CuCO_3.Na_2CO_3.3H_2O$ mit H_2O unter Abgabe von CO_2 und Na_2CO_3; mattgrün (Struve, J. **1851.** 367).

$\mathbf{2CuO.CO_2}$ kommt angeblich als Mysorin natürlich vor (Thomson, Outlines of Min. London 1836. **1.** 601), scheint künstlich nicht darstellbar. $2CuO.CO_2.H_2O$ soll beim vorsichtigen Erhitzen, auch beim Kochen mit H_2O in das braune, wasserfreie Salz übergehen (Colin und Taillefer, A. ch. **12.** 62); entsteht so nicht (Gay-Lussac, A. ch. **37.** 335; Rose, P. A. **84.** 466; Field l. c.).

$\mathbf{2CuO.CO_2.H_2O}$, natürlich als Malachit, ist monoklin, Krystallformen bei Zepharovich (A. W. **51.** 2. Abth. 112), Hessenberg (J. **1860.** 789), von Lang (Phil. Mag. [4] **25.** 432; **28.** 502), selten kryst., gewöhnlich faserig, dicht oder erdig, smaragdgrün bis grasgrün; SG. 3,7 bis 4,0; zersetzt sich erst bei 220° langsam, enthält auf 300° erh. noch H_2O (Rose l. c.).

Entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und Luft auf Cu als Kupferrost oder sogen. Grünspan; aus feuchtem $Cu(OH)_2$ an der Luft, schneller beim Einleiten von CO_2 in eine Suspension desselben in H_2O. Beim Fällen eines CuO-Salzes mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 in der Kälte unter Entwickelung von CO_2 und Auswaschen oder Stehenlassen des Niederschlages, sofort durch Erwärmen des zuerst entstehenden grünblauen Niederschlages als dichte, körnige Verbindung; aus kalten verd. oder konz. Lsgn. gleicher Mol. $CuSO_4$ und Na_2CO_3 oder K_2CO_3; aus heissen konz. Lsgn. von $CuSO_4$ und K_2CO_3; bildet sich nicht mit Na_2CO_3, durch welches sofort ein schwarzer, H_2SO_4-haltiger Niederschlag gefällt wird. Der aus $CuSO_4$ und überschüssigem $NaHCO_3$ in der Kälte gefällte und nur ausgepresste blaue Niederschlag enthält reichlich Alkali und bleibt blau, wird bei Vermeidung eines Ueberschusses beim Auswaschen dicht und grün, ist stets H_2SO_4-haltig (Rose, P. A. **84.** 466). Durch Zersetzung eines CuO-Salzes mit Lsg. von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ im geschlossenen Rohre bei 150 bis 225° (Sénarmont, A. ch. [3] **32.** 154). Durch Kochen von CuO mit $(NH_4)_2CO_3$, Eindampfen zur

Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit H_2O (Tüttschew, Z. 1870. 109). Durch Zersetzung von $CuCl_2$ mit $CaCO_3$ im geschlossenen Rohre (Sénarmont l. c.); von $CuSO_4$ mit Marmor bei 200° nach: $2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O = 2CuO.CO_2.H_2O + 2CaSO_4 + CO_2$ (Wibel und Tüngel, B. **1871.** 138; Wibel, J. Min. **1873.** 245). Kryst. werden erhalten durch Einlegen eines Stückes porösen Kalksteins in Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ und Zersetzung des darauf niedergeschlagenen basischen Nitrates mit Lsg. von Na_2CO_3 (Becquerel, C. r. **34.** 573).

Spangrünes, in H_2O unlösl., in NH_4-Salzen mit blauer Farbe lösl., dichtes Pulver. Das durch K_2CO_3 heiss gefällte Salz ist bei 150° unveränderlich, verliert bei 200° die ganze CO_2, enthält aber noch H_2O, bei 300° noch 0,63 % H_2O (Rose l. c.).

$2CuO.CO_2.2H_2O$ entsteht durch Fällung einer CuO-Salzlsg. mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 in der Kälte, Waschen des Niederschlages mit H_2O von weniger als 10°, Pressen und Trocknen bei 20 bis 30° (Brunner, Inst. **1844.** 215); das Filtr. von $CuO.2NH_3.CO_2$ scheidet an der Luft $2CuO.CO_2.2H_2O$ ab (Favre, A. ch. [3] **19.** 119). Blauer Niederschlag, der durch Verlust von H_2O in grünes $2CuO.CO_2.H_2O$ übergeht (Colin und Taillefer, A. ch. **12.** 62); die Umänderung in das grüne Salz findet in Folge von Alkaligehalt statt (Rose, P. A. **84.** 466).

$3CuO.2CO_2.H_2O$, natürlich als Kupferlasur, Azurit, kryst. monoklin, auch krystallin., derb, dicht, erdig, lasurblau, diamant- bis glasglänzend; SG. 3,5 bis 3,88. Analysen bei Klaproth (Beitr. **4.** 31), Phillips (J. Roy. Inst. **4.** 276), Vauquelin (A. Min. **20.** 1); Smith (Sill. [2] **20.** 250); Church (Soc. [2] **7.** 24). Entsteht durch Einwirkung von überschüssiger Kreide auf kryst. $Cu(NO_3)_2$ und H_2O bei dem durch die entweichende CO_2 hervorgebrachten Drucke von 3 bis 4 Atm.; das zuerst entstehende $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ verwandelt sich in krystallin. Warzen von Azurit; Alkalikarbonat wirkt nicht so (Debray, C. r. **49.** 218). Soll nach einem geheim gehaltenen Verfahren fabrikmässig als Bleu verdâtre dargestellt werden (Phillips, A. ch. **7.** 44). Aus künstlichem Malachit durch monatelanges Stehen mit Marmorstückchen und Lsg. von $CuSO_4$ neben Gyps; wahrscheinlich bildet sich auch natürlicher Azurit aus Malachit durch Aufnahme von CO_2 und Abgabe von H_2O nach: $3(2CuO.CO_2.H_2O) + CO_2 + H_2O = 2(3CuO.2CO_2.H_2O)$ (Wibel und Tüngl, B. **1871.** 138; Wibel, J. Min. **1873.** 245). Die Bildung aus $Cu(NO_3)_2$ und isländischem Doppelspath erfolgt durch mehrtägige Einwirkung bei gewöhnlichem Druck und T.; daneben bildet sich etwas Gerhardtit $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ (Michel, Bl. Soc. franç. de minéral. **13.** 139). Farbe wie die des natürlichen; kann bis 200° erh. werden, ohne CO_2 oder H_2O zu verlieren; geht bei 300° in CuO (?) über, bleibt in H_2O von 80° unverändert, verwandelt sich beim Kochen unter Verlust von CO_2 in $3CuO.H_2O$ (Rose), lösl. in heisser, konz. Lsg. von $NaHCO_3$; durch längeres Kochen wird daraus $2CuO.CO_2.H_2O$ abgeschieden (Field, Soc. **14.** 70); auch lösl. in K_2CO_3-Lsg.

Doppelsalze des Cuprikarbonates. **$5CuCO_3.K_2CO_3.10H_2O$** bildet sich durch Lösen von $3CuO.2CO_2.H_2O$ in Lsg. von K_2CO_3 (Hausmann, Scher. **4.** 579); aus der Lsg. in $KHCO_3$ kryst. Octaëder (Döbereiner, Schw. **9.** 9). Bei vorsichtigem Zusatz von ges. Lsg. von $KHCO_3$ zu Lsg. von $CuSO_4$ und mehrstündigem Stehen der tiefblauen Lsg. scheidet

es sich als seideglänzende, krystallin. Masse ab; Na-haltiges $KHCO_3$ gibt nur Na-Doppelsalz, frei von K-Salz (Deville, A. ch. [3] **33.** 102); durch Einwirkung von $KHCO_3$ und wenig H_2O auf $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ im geschlossenen Rohre entsteht ein durch H_2O sehr leicht zersetzliches, blaues, krystallin. Salz (Debray, C. r. **49.** 218).

$CuCO_3.Na_2CO_3$ entsteht durch Erhitzen von $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ oder $3CuO.2CO_2.H_2O$ mit überschüssigem $NaHCO_3$ und wenig H_2O auf 160° im geschlossenen Rohre; blaue, krystallin., durch H_2O nicht zersetzliche Masse (Debray, C. r. **49.** 218).

$CuCO_3.Na_2CO_3.3H_2O$ wird bei längerer Einwirkung von $NaHCO_3$ auf $4CuO.N_2O_5.3H_2O$ als himmelblaue, rhombische Prismen erhalten (Becquerel, C. r. **34.** 573; **36.** 209); aus $2CuO.CO_2.H_2O$ und $NaHCO_3$ bei 40 bis 50° (Deville l. c.), auch auf Zusatz von saurer Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ zu Na-haltigem K_2CO_3 (Deville l. c.); beim Eintragen von $3CuO.2CO_2.3H_2O$ in sehr konz. Lsg. von $NaHCO_3$, Erwärmen der Lsg. und Abkühlen (Struve, J. **1851.** 368); durch Eintropfen von $CuSO_4$-Lsg. in Lsg. von Na_2CO_3, wobei der Niederschlag anfangs sich löst, bei mehr $CuSO_4$ bleibend und nach einigen Tagen zu einem groben Krystallpulver wird (Gentele, J. **1852.** 413). Monoklin; Messungen siehe bei Deville (A. ch. [3] **55.** 460) und Sénarmont (Rammelsberg, Forsch. in kryst. Chemie **1857.** 118).

Cupriammoniumkarbonat $CuO.2NH_3.CO_2$ entsteht durch Lösen von Kupferfeile, $3CuO.H_2O$, $Cu(OH)_2$, $2CuO.CO_2.H_2O$ in wässeriger Lsg. von $(NH_4)HCO_3$ oder von künstlichem sogen. Sesquikarbonat; die konz. Lsg. gibt auf Zusatz des doppelten Vol. Alk. bis 5 cm lange, dunkelblaue Nadeln, die mit Alk. zu waschen und schnell an der Luft zu trocknen sind; entsteht auch aus $2CuO.CO_2.H_2O$ durch Digestion mit alkoholischer Lsg. von $(NH_4)HCO_3$; unlösl. in Alk., Ae., durch H_2O zersetzlich unter Abscheidung von $2CuO.CO_2.H_2O$, verglimmt bei raschem Erhitzen unter Zurücklassung von metallischem Cu (Favre, A. ch. [3] **10.** 116).

Cuprizinkkarbonat $2CuO.3ZnO.2CO_2.3H_2O$, natürlich als Aurichalcit; perlglänzende, blass- bis spangrüne Nadeln; auch körnig und blätterig. Analysen bei Böttger (P. A. **48.** 495), Connel (N. Ed. Phil. J. **45.** 36), Delesse (A. ch. [3] **18.** 478). Auch $3CuO.9ZnO.4CO_2.H_2O$ ist bekannt (Risse, J. **1862.** 759).

Cupribleikarbonatbleisulfat $3CuCO_3.4PbCO_3.6PbSO_4$, natürlich als Caledonit, ist rhombisch, harzglänzend, tief span- oder bläulichgrün. SG. 6,4 (Brooke, Ed. Phil. J. **3.** 117).

Kupfer und Schwefelkohlenstoff.

Beim Leiten von CS_2 über glühendes Cu wird der C abgeschieden (Cluzel); der CS_2 wird als solcher in Verbindung zu einem glänzend schwarzen Körper aufgenommen, der bei der Zersetzung mit HNO_3 C zurücklässt (Berthollet, Thénard und Vauquelin). Aus CuO-Salzen fällt $CaS + CS_2$ einen dunkelbraunen Niederschlag, der im Ueberschuss

lösl., nach dem Trocknen schwarz ist, bei der Dest. CS_2 und S unter Zurücklassen von Cu_2S gibt (Berzelius).

Kupfercyanür.

$Cu_2(CN)_2$; MG. 178,32; 100 Thle. enthalten 70,86 Cu, 29,14 CN.

Bildung. Beim Uebergiessen von aus Cu_2Cl_2 mit KOH erhaltenem und ausgewaschenem Cu_2O mit wässerigem HCN unter Wärmeentwickelung (Berzelius, Rammelsberg, P. A. **42**. 124); durch Fällung der Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl mit HCN oder KCN als weisser, käsiger Niederschlag (Proust); durch Fällen einer Lsg. von $CuCl_2$ mit SO_2 und HCN (Berzelius); durch Erhitzen von $Cu(CN)_2$ unter H_2O (Vauquelin, A. ch. **9**. 120); durch Erwärmen von 1 Thl. KCN, 2 Thln. $CuSO_4$ und 4 Thln. H_2O auf dem Wasserbade (Jacquemin, Bl. [2] **43**. 556); dabei wird CN frei (Varet, C. r. **110**. 147). In starkglänzenden, farbenspielenden Kryst. erhält man es durch vorsichtige Zersetzung von $Cu_2(CN)_2.Pb(CN)_2$ mit nicht überschüssigem H_2S und Verdunstenlassen der vom PbS abfiltr. Lsg. (Wöhler, A. **78**. 370).

Eigenschaften. Durch Fällung erhalten und bei 100° getrocknet ein weisses Pulver; beim Erhitzen unter Verlust von viel H_2O zur hellbraunrothen, aufgeblähten Masse schmelzbar (Gmelin); wasserfreie monokline Kryst., die beim Erwärmen undurchsichtig werden (Wöhler l. c.). Messungen der Kryst. bei Dauber (A. **74**. 206). Nahe der Rothglut schmelzbar, erst bei heller Rothglut zersetzlich (Lallemand, C. r. **58**. 750); lösl. in konz. HCl, daraus durch KOH (Vauquelin), auch durch H_2O fällbar (Gmelin); lösl. in verd., warmer H_2SO_4 (Wittstein); gibt mit NH_3 eine farblose Lsg. (Vauquelin), die an der Luft rasch blau wird (Lallemand); auch in NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 beim Erwärmen, in $(NH_4)_2CO_3$ und bernsteinsaurem Ammoniak schon in der Kälte lösl. (Wittstein); HNO_3 entwickelt damit NO (Vauquelin).

Doppelsalze des $Cu_2(CN)_2$. Dieselben entstehen durch Lösen von $Cu(OH)_2$ oder $Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2$ in lösl. Cyaniden (Ittner, Beiträge), durch Fällung von Schwermetallsalzen mit lösl. Doppelcyaniden (Ittner; Gmelin), durch Darstellung von $Cu_2(CN)_2.Ba(CN)_2.H_2O$ aus $CuSO_4$, $BaCO_3$ und Einleiten von HCN (Weselsky, B. **2**. 590) und Zersetzung desselben mit den entsprechenden Sulfaten. Bekannt sind die Verbindungen mit Bi, weissgelber (Ittner), mit Sn weisser, käsiger Niederschlag (Gmelin); $Cu_2(CN)_2.KCN.H_2O$ (Schiff und Becchi, A. **138**. 35); $3Cu_2(CN)_2.4KCN$ (Rammelsberg, P. A. **73**. 117); $Cu_2(CN)_2.2KCN$, durchsichtige, farblose (Rammelsberg, P. A. **106**. 491; Meillet, N. J. Ph. **3**. 443; Monthiers l. c. **11**. 255), blassgelbe (Ittner; Gmelin) Säulen, Nadeln und Blättchen; $Cu_2(CN)_2.6KCN$ farblose, rhombische Säulen (Gmelin; Rammelsberg; P. A. **42**. 124; **106**. 491); $Cu_2(CN)_2.2NaCN$ kleine, luftbeständige Nadeln (Meillet l. c.); $Cu_2(CN)_2.2NH_4CN$ (Monthiers l. c.; Dufau, C. r. **36**. 1099); $Cu_2(CN)_2.Ba(CN)_2$ (Meillet l. c.; Weselsky l. c.); mit Zn weisser (Ittner), mit Cd bräunlichweisser Niederschlag (Rammelsberg),

rosenrothe, monokline Kryst. (Schüler, A. 87. 48); mit Pb weisser (Rammelsberg), weissgrüner Niederschlag (Ittner).

$Cu_2(CN)_2.NH_4CN.3NH_3$. Zur Darstellung wird zu einer Lsg. von 15 g $CuCl_2$ überschüssiges NH_3, dann eine Lsg. von 3 g NH_4Cl und unter Abkühlung eine Lsg. von 22 g KCN zugesetzt, die blaue Flüss. wird im geschlossenen Rohre auf 125 bis 130° erh., wobei sie sich entfärbt; an die Luft gebracht verliert sie NH_3 und scheidet veränderliche Kryst. ab. Durch Zusatz von verd. Essigsäure bis zur schwachen Trübung scheiden sich aus der unveränderten Flüss. farblose, beständige, hexagonale Kryst. ab. In kaltem H_2O unlösl., in heissem H_2O wlösl., in NH_3 lösl. zur blauen Flüss.; über 100° erh. geben sie NH_3, NH_4CN ab und es hinterbleibt $Cu_2(CN)_2$ (Fleurent, C. r. **113**. 1045).

$2Cu_2(CN)_2.NH_4CN.2NH_3.3H_2O$ entsteht durch Erhitzen von 21 g $CuCl_2$, 3 g NH_4Cl und 27,6 g KCN in 350 ccm H_2O gelöst im geschlossenen Rohre auf 140 bis 145°; blaue Nadeln, die leicht NH_3 abgeben; die Zusammensetzung ist nur ungefähr festgestellt (Fleurent, C. r. **114**. 1060).

$Cu_2(CN)_2.2NH_4CN.2NH_3.4H_2O$ fällt aus der farblos gewordenen Mutterlauge der beiden vorigen Salze als grosse Flitter von glimmerartigem Glanze (Fleurent, C. r. **116**. 190).

Kupfercyanürcyanide. **$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.H_2O$** fällt aus CuO-Salzlsgn. mit ungenügenden Mengen verd. KCN-Lsg. als grüner krystallin. Niederschlag (Dufau l. c.).

$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.5H_2O$ entsteht allmählich aus $Cu(OH)_2$ mit HCN (Vauquelin, A. ch. 9. 120); durch Fällung von $CuSO_4$-Lsg. mit HCN (Pagenstecher, N. Tr. 3. 1, 451); durch Fällung von CuO-Salzen mit KCN in der Kälte entstehendes, braungelbes $Cu(CN)_2$ verwandelt sich allmählich in zeisiggrünes $Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.5H_2O$ (Wöhler; Gmelin); ferner durch Fällung von CuO-Salzen mit $Cu_2(CN)_2.2KCN$ (Rammelsberg, A. **28**. 217). Zeisiggrüne Krystallkörner, auch durchsichtige, glänzende Säulen; verliert bei 100° H_2O und $(CN)_2$, wird dabei weiss; in NH_3 blau lösl.

$2Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.H_2O$ bildet sich bei fast vollständiger Fällung eines CuO-Salzes mit mässig konz. Lsg. von KCN als amorphes, olivengrünes Pulver (Dufau l. c.).

Verbindungen der Kupfercyanürcyanide mit NH_3. **$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.2NH_3.H_2O$** entsteht durch Fällen eines CuO-Salzes mit NH_4CN als amorpher bläulichgrüner, in kaltem H_2O etwas lösl. Niederschlag; wird von kochendem H_2O in $Cu_2(CN)_2$, $Cu_2(CN)_2.2NH_4CN$ und NH_3 zerlegt. Bei 100° entweichen H_2O und NH_3; in höherer T. bildet sich $Cu_2(CN)_2$ (Dufau).

$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.3NH_3$ fällt aus konz. Lsg. von $CuO.4NH_3$ auf Zusatz von KCN bis fast zur Entfärbung in reichlicher Menge als blaues, krystallin. Salz (Mills, Z. **1862**. 545).

$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.4NH_3$ bildet sich beim Verdunsten der Lsg. von $Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2$ in NH_3. Grüne, glänzende Nadeln (Dufau).

$Cu_2(CN)_2.Cu(CN)_2.6NH_3$ entsteht durch Uebersättigen der Lsgn. der Salze mit 2 resp. $4NH_3$ mit NH_3. Blaue, an der Luft grün werdende Nadeln und Blättchen (Dufau).

$2Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 2NH_3 . H_2O$ fällt aus Lsg. von $CuSO_4$ auf Zuatz von $Cu_2(CN)_2 . 2NH_4CN$ als gelber, sich grün färbender Niederchlag (Monthiers).

$2Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 4NH_3$ entsteht durch Kochen des folgenden, rasserhaltigen Salzes mit einem Gemisch nicht zu verd. Lsgn. von NH_3 nd $(NH_4)_2CO_3$ als glänzende, blaue Blättchen (Hilkenkamp, A. **97**. 221).

$2Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 4NH_3 . 2H_2O$ wird auf Zusatz von wässeriger ICN zur Lsg. von $Cu(OH)_2$ in NH_3, Erhitzen bis zum Sieden und Zuatz von Cu-Lsg., bis diese nicht mehr entfärbt wird, erhalten. Grüne, tark glänzende, rektanguläre Blättchen (Hilkenkamp l. c.).

$2Cu_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 6NH_3$ entsteht durch längeres Kochen von $'u_2(CN)_2$ mit wässerigem NH_3 bei Luftzutritt. Dunkelgrüne, rechtrinkelige Prismen (Schiff und Becchi, C. r. **60**. 33).

$Cu_2(CN)_2 . 2Cu(CN)_2 . 2NH_3 . 3H_2O$ bildet sich aus $CuCl_2, NH_4Cl$ und ICN in wässeriger Lsg. bei 140 bis 145° im geschlossenen Rohre. rrüne, sehr beständige Blättchen (Fleurent, C. r. **114**. 1060); daneben ich bildende blaue Nadeln sind ungefähr $2Cu_2(CN)_2 . NH_4CN . 2NH_3 . H_2O$ (Fleurent l. c. vergl. oben).

Kupfercyanid.

$Cu(CN)_2$; MG. 115,14; 100 Thle. enthalten 54,87 Cu, 45,13 CN.

Aus $2CuO . CO_2 . H_2O$ verdrängt HCN die CO_2 (Scheele); bildet ich aus frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ mit HCN (Lallemand, C. r. **58**. 50); durch Fällung von Kupferacetat mit HCN (Pagenstecher, N. Tr. 3] **1**. 451); durch Fällung von CuO-Salz mit KCN, wenn nicht im Jeberschuss (Scheele). Braungelber, durch Abgabe von CN in $'u_2(CN)_2 . Cu(CN)_2 . 5H_2O$ übergehender Niederschlag.

Doppelsalze des $Cu(CN)_2$. **$Cu(CN)_2 . 2KCN$** bildet sich beim Verunsten der durch Mischung von $CuSO_4$-Lsg. mit KCN im Ueberschusse ntstehenden Lsg. Weisse, trikline Kryst. (Buignet, N. J. Ph. **35**. 168).

$Cu(CN)_2 . 2Cd(CN)_2$ entsteht durch Lösen von $Cu(OH)_2$ und $Cd(OH)_2$ ı wässerigem HCN als farblose, lebhaft glänzende, monokline Prismen Schüler, A. **87**. 48).

Cupricyanat. Aus CuO-Salzlsgn. fällt $Ba(CNO)_2$ einen grünbraunen 'iederschlag (Wöhler).

Cupricyanurat wird erhalten durch Digestion von frisch gefälltem $u(OH)_2$ mit heisser, wässeriger $C_3N_3H_3O_3$ als blaugrüner, krystallin. 'iederschlag; durch Fällung von $CuSO_4$ mit $C_3N_3(NH_4)_3O_3$ als grünlauer, amorpher, durch längeres Kochen der Lsgn. von $C_3N_3H_3O_3$ und $u(C_2H_3O_2)_2$ als grüner Niederschlag; sie entsprechen sämmtlich keiner nfachen Formel (Wöhler). Gibt mit NH_3 die Verbindungen:

$Cu(C_3N_3HO_3) . 2NH_3 . H_2O$, kleine amethystrothe Kryst., kaum lösl. . NH_3 (Wöhler) und

$Cu(C_3N_3H_2O_3)_2 . 2NH_3$, braune Blättchen (Wiedemann, A. **68**. 324).

Kupfersulfocyanür, Kupferrhodanür $Cu_2(CNS)_2$ bildet sich bei igestion von Cu_2O mit HCNS oder KCNS und nicht überschüssiger

HCl (Berzelius); durch Fällen eines Cu_2O-Salzes mit KCNS, oder eines CuO-Salzes mit KCNS bei Gegenwart von $FeSO_4$ oder SO_2 (Porret; Claus, J. pr. **15**. 401; Meitzendorff, P. A. **56**. 63).

Weisses Pulver; unlösl. in H_2O und in Säuren, die es nicht zersetzen (Porret); frisch gefällt lösl. in NH_3, nach dem Trocknen unter Zurücklassung eines gelben, basischen Salzes und Bildung einer farblosen, an der Luft sich bläuenden Lsg. (Claus l. c); zerfällt bei der trockenen Dest. in Cu_2S, CS_2 und Mellon, in höherer T. in Cu, Mellon und S (Liebig, A. **50**. 347). Die Lsg. des Salzes in warmem NH_3 gibt beim Erkalten dünne, graue Krystallblättchen (Meitzendorff l. c.).

Kupfersulfocyanürcyanid, Kupferrhodanürrhodanid entsteht beim Verdunsten einer warm bereiteten Lsg. von $Cu(CNS)_2$ in alkoholischem KCNS als amorphes, opermentgelbes Pulver; nicht zersetzlich durch HCl, zersetzlich durch HNO_3, auch KOH (Hull, A. **76**. 94).

Kupfersulfocyanid, Kupferrhodanid $Cu(CNS)_2$ wird erhalten durch Digestion von $Cu(OH)_2$ oder $2CuO.CO_2.H_2O$ mit überschüssiger, konz. HCNS (Claus; Meitzendorff); durch Fällung einer konz. CuO-Salzlsg. mit nicht überschüssigem KCNS (Claus; Meitzendorff); beim Mischen einer mässig konz., mit etwas H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von KCNS mit konz. Lsg. von $CuSO_4$ (Hull l. c.). Sammetschwarzes, nach dem Trocknen geruchloses Pulver, auch krystallin. Niederschlag (Claus; Meitzendorff; Hull). Zersetzt sich wenig über 100°, gibt bei der trockenen Dest. etwas HCNS, CS_2, ziemlich viel S und einen dem Mellon ähnlichen gelben Rückstand (Claus); geht in Berührung mit wenig H_2O zum Theil in $Cu_2(CNS)_2$, mit mehr H_2O vollständig in dieses über unter Bildung freier HCNS nach: $6Cu(CNS)_2 + 4H_2O = 3Cu_2(CNS)_2 + 5HCNS + HCN + H_2SO_4$ (Claus); das trockene Salz wird langsamer zersetzt, durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt (Meitzendorff).

$Cu(CNS)_2.2NH_3$ entsteht durch Lösen des vorigen in NH_3 oder Digestion von $Cu_2(CNS)_2$ mit NH_3 bei Luftzutritt als kleine, blaue Nadeln; zerfällt beim Erhitzen in der Retorte in $(NH_4)CNS$, N, CN, S, Cu_2S und eine mellonartige Substanz (Meitzendorff).

Ferro- und Ferricyan-Verbindungen siehe bei Fe.

Kupfer und Silicium.

Siliciumkupfer. Cu und Si schmelzen zum duktilen Metallkorn zusammen (Berzelius, P. A. **1**. 220); aus Cu, SiO_2 und C in Weissglut entsteht eine etwas C-haltige Verbindung, die beim Lösen in NH_3 5% SiO_2 gibt (Berzelius, Gilb. **36**. 100). Durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. K_2SiFl_6, 1 Thl. Cu und 1 Thl. Na wird eine Legirung mit 12% Si, sehr hart, brüchig, weiss wi Bi, schmelzbarer als Ag, durch Schmelzen dieser mit Cu eine zweite mit 4,8% Si, schön hellbronzefarben, härter als gewöhnliche Bronze, weicher als Fe, sehr dehnbar, von grosser Festigkeit, erhalten (Deville und Caron, C. r. **45**. 163). Die Legirung mit 2,5% Si ist etwas heller, sonst fast nicht von Cu zu unterscheiden, mit 5% gelblich, mit 10 bis 12% schön

goldgelb, etwas härter als Cu, mit 20 bis 30% grau, spröde, sehr hart, mit 50% stahlhart, zerspringt beim schwächsten Hammerschlage (Winkler, J. pr. **91.** 193). Nach Heusler (D. **261.** 478; Patent) werden aus Ferrosilicium und Cu durch oberflächliche Abkühlung des Metallbades zuerst Fe, dann Cu-haltiges Fe, zuletzt Kupfersilicium erhalten; bei 3% Si ist die Legirung am besten verwendbar, schon 0,03% sind auf die Eigenschaften des Cu von deutlicher Wirkung. Ueber Festigkeit, Leitungswiderstand, Leitfähigkeit einiger Cu-Si-Legirungen, die durch Schmelzen von Cu mit SiO_2, $CaFl_2$ und Kohle erhalten waren, gibt Hampe (Ch. Z. **16.** 726) folgende Zahlen; die Legirung mit 0,526% Si hat die Farbe von reinem Cu, die mit 3,472% Si ist licht bronzefarben, von dichtem, stark glänzendem Bruche, läuft an der Luft röthlich an.

	Festigkeit pro qmm kg	Widerstand eines Drahtes von 1 qmm Querschnitt und 1 m Länge Ohm	Relative Leitfähigkeit	Durchmesser des dünnsten Drahtes mm	SG.
Reines Cu . . .	34,6	0,01567 bei 0°	100	0,0306	8,9565
Cu mit 0,526 Si	50,0	0,05575 „ 21°	28,11	0,0306	8,8700
Cu mit 3,472 Si	95,3	0,23954 „ 21°	6,50	0,0306	8,4710

Cuprisilikate. $\mathbf{CuSiO_3.H_2O}$, natürlich als Dioptas, ist hexagonal. Krystallformen bei Credner (J. Min. **1839.** 401), Kokscharow (Petersb. Ac.-Bl. **9.** 240); smaragdgrün, durchsichtig; SG. 3,28 bis 3,35.

$\mathbf{CuSiO_3.2H_2O}$, natürlich als Chrysokoll, ist nierenförmig, kugelig, traubig, blaugrün bis türkisgrün. SG. 2 bis 2,34 (Kobell, P. A. **18.** 254).

CuO-Salze werden durch wässerige Lsg. von Natronwasserglas grünblau gefällt, der Niederschlag verändert seine Farbe auch in Siedehitze nicht (Fuchs). In schmelzenden Glasflüssen löst sich Cu auf; bei raschem Abkühlen ist das Glas farblos, färbt sich beim Erhitzen bis zum beginnenden Erweichen hochroth, ist ganz durchsichtig; selbst durch stärkste Vergrösserungen sind keinerlei Ausscheidungen wahrnehmbar (Ebell, B. **1883.** 2429). Findet Anwendung zu gefärbten Glasuren (Seger, D. **248.** 168). CuO-haltige Gläser sind blau.

Cupriammoniumsilikat $CuO.2NH_3.2SiO_2$ bildet sich auf Zusatz von NH_3 zu dem aus Cu-Lsgn. mit Wasserglas entstehenden grünen, stark basischen Niederschlage als blaues, amorphes, in NH_3 unlösl. Pulver, das in NH_3-Gas über CaO zu trocknen ist (Schiff, A. **123.** 38).

Kupfersiliciumfluoride. $\mathbf{Cu_2Fl_2.SiFl_4}$, kupferroth, in Farbe und Verhalten an feuchter Luft dem Cu_2Fl_2 ähnlich, schmilzt in höherer T., entlässt $SiFl_4$ (Berzelius, P. A. **1.** 199), bildet sich auch durch Einwirkung von H_2SiFl_6 auf Cu (Stolba, J. pr. **102.** 7; siehe das folgende).

$\mathbf{CuFl_2.SiFl_4.4H_2O}$ entsteht durch Neutralisation der Säure; kryst. bei ca. 50° monoklin, isomorph mit der entsprechenden Sn-Verbindung, gibt beim Glühen $CuFl_2.CuO$ (Marignac, A. Min. [5] **15.** 264).

$CuFl_2.SiFl_4.6H_2O$ bildet sich wie voriges; auch aus $BaSiFl_6$ und $CuSO_4$ (Stolba); kryst. beim Verdunsten (Berzelius), bei 10 bis 22° (Stolba l. c.), beim Abkühlen der konz. Lsg. (Marignac l. c.). Blaue, durchsichtige Rhomboëder und Säulen (Berzelius; Marignac l. c.); SG. 2,1576 bei 19° gegen H_2O von gleicher T. (Stolba l. c.), 2,207 (Topsoë). Verwittert an der Luft unter Verlust von $2H_2O$, wird dabei hellblau, undurchsichtig (Berzelius, Marignac); an feuchter Luft zerfliesslich (Stolba), verliert bei 100° H_2O, bei 125° H_2O und $SiFl_4$, ist dann nicht mehr ganz lösl. in H_2O (Stolba); hinterlässt beim Glühen wahrscheinlich $CuFl_2.CuO$ (Marignac); llösl. in H_2O: 1 Thl. Salz bedarf 0,428 Thle. H_2O von 17°, 17,5 bis 17,9 Thle. Alk. von 62 Gew.-% bei 20°, 150 Thle. von 85%, 617 Thle. von 92% (Stolba); Zn und Fe fällen daraus Cu, weiterhin erfolgt Zersetzung des $SiFl_4$ (Knop und Wolf, J. **1861**. 207).

Kupfer und Zinn.

Cuprostannat. $Cu(NO_3)_2$ und Lsg. von $SnCl_2$ in KOH geben einen grüngelben Niederschlag, der bei Luftabschluss gelb, dann roth wird, bei Luftzutritt in $Cu(OH)_2$ und H_2SnO_3 übergeht (Leykauf, J. pr. **19**. 129). Ueber eine Verbindung $Cu_2O.3SnO.SnO_2.5H_2O$ vergl. bei Lenssen (J. pr. **79**. 90).

Cupristannat $CuSnO_3.3H_2O$ ist, durch K_2SnO_3 gefällt, ein grüner Niederschlag (Moberg, Berz. J. **22**. 142).

Kupfer und Kalium.

Kupferoxydulkali. Beim Schmelzen von KOH im Cu-Tiegel bei Luftabschluss entsteht eine rothe Masse, aus der H_2O etwas Cu löst; die Hauptmenge wird als Cu_2O abgeschieden; beim Lösen von trockenem oder sogen. hydratischem Cu_2O mit KOH entsteht eine farblose Lsg., aus der H_2S etwas Cu_2S fällt (Chodnew, J. pr. **28**. 217).

Kupferoxydkali. Mit KOH schmilzt CuO zur grünen, durchsichtigen Flüss. zusammen; H_2O löst aus der Masse KOH, CuO bleibt ungelöst (Berzelius); dabei entsteht kryst. CuO, bei längerem Glühen in Kryst. von Cu_2O übergehend (Becquerel, A. ch. **51**. 122). Beim Schmelzen von KOH im Cu-Tiegel, oder von Cu_2O und KOH im Ag-Tiegel bei Luftzutritt entsteht eine dunkelblaue, an der Oberfläche etwas grüne Masse; enthält um so mehr Cu, je länger geschmolzen wird; 1 Thl. CuO bedarf 173 bis 200 Thle. KOH; die Masse löst sich in H_2O mit bläulicher Farbe (Chodnew, J. pr. **28**. 217); mit grossem Ueberschuss von KOH geschmolzenes CuO ist in kaltem H_2O ganz lösl. (Löw, Fr. **9**. 463). Konz. Lsg. von KOH löst etwas $Cu(OH)_2$ mit blauer Farbe; durch H_2O wird blaues $Cu(OH)_2$, durch Kochen schwarzes $3CuO.H_2O$ abgeschieden (Rouelle; Proust, A. Gehl. **6**. 551); durch Eintropfen einer verd. Lsg. von CuO-Salz in viel KOH-Lsg., wobei der anfangs entstehende Niederschlag sich löst, wird eine weder durch Kochen, noch durch Zusatz von H_2O sich trübende Lsg. erhalten; 1 Thl. CuO bedarf 385 Thle. KOH (Chodnew).

Kupfer und Natrium.

Kupferoxydnatron. CuO wird von schmelzendem NaOH gelöst (Berzelius), $Cu(OH)_2$ auch etwas von NaOH-Lsg. (Proust); eine 70%ige Lsg. NaOH nimmt 1CuO auf 30NaOH mit tiefblauer Farbe auf; durch Verdünnen mit dem drei- bis vierfachen Vol. H_2O, auch durch Kochen zersetzt sich die Lsg. nicht; auf Zusatz des zehnfachen Vol. H_2O, beim Schütteln mit $3CuO.H_2O$, mit Alk., sofort beim Neutralisiren mit Essigsäure erfolgt Abscheidung von CuO; bei längerem Stehen scheidet sich ein blaues, CuO und NaOH enthaltendes Pulver ab (Löw, Fr. 9. 463).

Kupferlegirungen.

Cu und As, Sb, Bi, Si siehe oben.

Cu und Sn: Bronze. Beim Erstarren der aus den beiden Metallen zusammengeschmolzenen Mischung tritt, wenn nicht umgerührt wird, Trennung in verschiedene Legirungen ein (Karsten, Schw. 65. 387; Guettier, Mon. industr. **1848**. Nr. 1158; Bischoff, Das Kupfer S. 232); nur die Legirungen Cu_3Sn und Cu_4Sn, deren Erstarrungspunkt zwischen dem S. des Sb und dem Sied. des Cd liegt, erstarren homogen; alle anderen zerfallen in Sn-reichere, leichter schmelzbare und Sn-ärmere, rascher erstarrende (Riche, C. r. **67**. 1138); sind nicht oder nur undeutlich krystallin.; das CuSn bildet grosse, stahlgraue, harte Blätter, ist brüchig, S. bei ca. 400° (Rieffel, C. r. **37**. 450), blätterig-körnig (Mallet, D. **85**. 378); lässt sich zu bläulichen, krystallin. Körnern zerstossen (Riche l. c.); über zufällig entstandene sechsseitige Säulen, die schwierig spaltbar, gelblich, grünlichweiss, glänzend, duktil waren, siehe Miller (Phil. Mag. **6**. 107) und Roth (P. A. **36**. 478). Bei einem Cu-Gehalt von 99 bis 90% sind die Legirungen kupferroth bis rothgelb, mit 88% orangegelb, mit 85% gelb, mit 80% gelblichweiss, mit 80 bis 50% weiss, mit 50 bis 35% grauweiss, mit noch weniger Cu wieder weiss, dem Sn ähnlich (Bischoff). Das SG. nimmt mit wachsendem Cu-Gehalte bis Cu_2Sn allmählich zu, steigt dann rasch bis Cu_3Sn, wird sodann geringer, nimmt von Cu_5Sn wieder langsam zu (Riche, C. r. **67**. 1138; **69**. 343, 985; **70**. 85). Ueber Einfluss der Bearbeitung siehe unten.

Tabelle über SG. nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] **17**. 114):

$Cu_{25}Sn$	8,820	Cu_5Sn	8,965	CuSn	7,992
$Cu_{20}Sn$	8,793	Cu_4Sn	8,948	$CuSn_2$	7,738
$Cu_{15}Sn$	8,825	Cu_3Sn	8,954	$CuSn_3$	7,706
$Cu_{10}Sn$	8,832	Cu_2Sn	8,533	$CuSn_4$	7,558
				$CuSn_5$	7,517

nach Crookewitt (J. **1847/48**. 394):

Cu_2Sn	8,512	CuSn	8,072	Cu_2Sn_5	7,652

SG. nach Riche (l. c.):

$Cu_{15}Sn$	8,84	Cu_6Sn	8,65	Cu_2Sn	8,15	$CuSn_3$	7,44
$Cu_{10}Sn$	8,87	Cu_5Sn	8,62	Cu_3Sn_2	8,06	$CuSn_4$	7,31
Cu_8Sn	8,84	Cu_4Sn	8,77	CuSn	7,90	$CuSn_5$	7,28
Cu_7Sn	8,72	Cu_3Sn	8,91	$CuSn_2$	7,83		

Durch Ablöschen werden die Bronzen dichter und weicher; beim nachherigen Anwärmen vermindert sich das SG.; durch Stoss und Schlag vergrössert es sich bedeutend (Riche l. c.); Sn-reichere Bronzen mit 18 bis 22% Sn erlangen durch Glühen und Abschrecken ein höheres SG., durch Glühen und langsames Abkühlen geht es herab, aber nicht bis zum ursprünglichen SG.; beim mechanischen Bearbeiten verhalten sie sich umgekehrt wie Stahl; Sn-ärmere Legirungen erhöhen ihr SG. weder durch Abschrecken, noch durch Ablassen (Riche, A. ch. [4] **30.** 351). Die Dehnbarkeit vermindert sich im Allgemeinen mit abnehmendem Cu-Gehalte; Cu mit sehr wenig Sn wird beim Schmieden in der Kälte hart und spröde, so dass es ausgeglüht werden muss, Legirungen mit mehr Cu bis etwa 85% sind zähe, hämmerbar, gut polirbar, solche mit 85 bis 75% härter, spröder, minder gut zu feilen (Guettier), Legirungen mit 18,5 bis 21,5% Sn sind nach Riche bei gewöhnlicher T. spröde wie Glas, bei 300 bis 350° geschmeidiger, in Rothglut hämmerbar wie Schmiedeeisen oder Al-Bronze; auch gut walzbar. Vergl. über Eigenschaften der Bronzen die Tabelle von Mallet (D. **85.** 378).

Bronzen für besondere Zwecke. Kanonenmetall mit etwa 89 bis 91% Cu, Rest Sn; die Saigerung beim Erstarren der Geschützbronze erfolgt derart, dass in dem in der Achse des Rohres liegenden Theile sich krystallin. weisse Körner mit 11,2 bis 14,5% Sn abscheiden, dabei sind die äusseren Schichten des Rohres mit 9,28 bis 9,68% Sn reicher an diesem, als die inneren mit 8,73 bis 9,05%; der Bestimmung des SG. verschiedener Theile zufolge erhöht der sogen. todte Kopf entgegen der gewöhnlichen Annahme die Dichtigkeit des Rohres nicht (Riche, A. ch. [4] **30.** 351). Medaillenbronze enthält 88 bis 92% Cu, wozu 2 bis 3% Zn, auch etwas Pb, der Rest Sn gesetzt werden können (d'Arcet, Chaudet und de Puymourin, Rapp. sur les procédés pour la fabric. des medailles. Paris 1824). Nach Guettier (l. c.) eignen sich am besten Bronzen mit 98 bis 99%, nach Riche (l. c.) solche mit 96 bis 97% Cu. Spiegelmetall mit 66 bis 88%, Rest Sn; durch Zusatz von etwas As werden auch andere Bronzen brauchbar (Little). Glockenmetall mit 78 bis 80% Cu, Rest Sn. Maschinenbronze mit 75 bis 98% Cu, Rest Sn mit beträchtlichen Abweichungen unter einander; vielfach auch durch Cu, Sn und Zn, Cu, Sn und Sb ersetzt; vergl. Volk (D. **197.** 378). Analysen vorstehender, sowie antiker Bronzen vergl. Gmelin **3.** 718. Die Hartbronze von Uchatius (Stahlbronze) ist in Metallformen (Koquillen) gegossene sehr homogene Bronze und erlangt kalt gewalzt Festigkeit, Elasticität und Härte des Stahls. Phosphorbronze besteht aus 90 Cu, 9 Sn und 0,5 bis 0,75 P. Letzterer wird in Form von Phosphorzinn oder Phosphorkupfer eingeführt, bewirkt Reduktion der in jeder Bronze gelösten Oxyde und erhöht die Homogenität der Legirung. Bei mehr als 0,5% P wird der Farbenton wärmer und die Legirung erlangt technisch sehr werthvolle Eigenschaften.

Cu, Sn und Sb. Lagermetall. Zur Darstellung wird zum geschmolzenen Cu das Sb, sodann der dritte bis vierte Theil des Sn, nach gutem Durchrühren der Rest des Sn zugesetzt (Karmarsch, D. **130**. 41); die Zusammensetzung schwankt zwischen 2 und 21,4% Cu, 70,73 bis 90% Sn und 7,14 bis 19,51% Sb; Bronzen mit 1 bis 2% Sb sind als Legirungen für Dampfpfeifen und Ventilkugeln im Gebrauch.

Cu, Sn und Bi. Metall d'Alger, mit 2,4 Cu, 97 Sn, 0,6 Bi; weiss, politurfähig, hart, luftbeständig, volltönend, zu Tischglocken (Kästner bei Bischoff, Das Kupfer S. 312).

Cu, Sn, Sb und Bi. Das zu Gefässen verwendete Pewter mit 2 bis 8 Thln. Cu, 100 Thln. Sn, 8 Thln. Sb, 2 Thln. Bi (Bolley); Engström's Tutania mit 4 Thln. Cu, 100 Thln. Sn, 8 Thln. Sb, 1 Thl. Bi (Bischoff l. c.).

Siliciumbronze von Lazare Weiller enthält 99,94 Cu, 0,03 Sn, 0,02 Si, Spur Fe; der Telephondraht 97,12 Cu, 1,40 Sn, 0,05 Si, 1,62 Zn, Spur Fe (Hampe, Ch. Z. **12**. 893).

Cu und Zn. Messing, Tombak. Zur Darstellung wird das Zn in geschmolzenes Cu eingetragen, wobei kleine Explosionen und ein Herumschleudern der Masse erfolgt (Berzelius; Vogel, J. pr. **6**. 344); das Zn soll bis nahe auf seinen S. erh. in Portionen dem möglichst abgekühlten, flüss. Cu zugesetzt werden (Guettier, Mon. industr. **1848**. Nr. 1261); nach Bischoff (l. c.) soll Zn zu unterst in den verschliessbaren Tiegel, hierauf mit Kohle gemischt das zerkleinerte Cu gebracht und im Windofen erh. werden; es verbrennt stets Zn, bis ca. 3%. Glühendes Cu verwandelt sich im Zn-Dampf in Messing ohne Formänderung. Bei der Vereinigung erfolgt Kontraktion, das Maximum bei Cu_2Zn_3 und $CuZn_2$ (Riche, A. ch. [4] **30**. 351). Durch Kochen von mit HNO_3 gereinigtem Cu-Draht mit HCl, weinsaurem Kali und einem Gemisch von 1 Thl. Zn und 12 Thln. Hg (Gilb. **49**. 301) bildet sich oberflächlich Messing. Die Legirungen mit 97 bis 27% Cu kryst. beim Abgiessen des flüss. gebliebenen vom theilweise erstarrten Metalle regulär; Kryst. und flüss. Gebliebenes haben gleiche Zusammensetzung; besonders gut kryst. die Legirung mit 94 bis 95% Cu; bei 43 bis 58% Cu tritt Bildung von zu Fasern an einander gereihten Octaëdern ein, am deutlichsten bei 50% Cu; Zn-reichere Legirungen kryst. schwierig (Storer, J. **1860**. 192); ein zufällig entstandenes kryst. Messing entsprach Cu_3Zn (Bauer, B. **1871**. 449). Die Farbe geht von Roth in Gelb und Weiss über; bei 16,6 bis 25%, auch bei 50% Zn gelb (Hoffmann und Karsten; Bischoff, Das Kupfer, S. 153). Der S. sinkt mit wachsendem Zn-Gehalt; er liegt bei 25% Zn bei 921°, bei 50% Zn bei 912° (Daniell). Das SG. ist von: Cu_5Zn 8,673, Cu_4Zn 8,650, Cu_3Zn 8,576, Cu_2Zn 8,488, CuZn 7,808, $CuZn_2$ 7,859, $CuZn_3$ 7,736, $CuZn_4$ 7,445, $CuZn_5$ 7,442 (Calvert und Johnson, Phil. Mag. [4] **17**. 114); Cu_2Zn 8,392, Cu_3Zn_2 8,224, Cu_3Zn_5 7,939 (Crookewitt, J. **1847/48**. 394); Cu_2Zn_3 8,171, $CuZn_2$ 8,048 (Riche l. c.). Durch mechanische Bearbeitung wird das SG. erhöht; durch Abschrecken, besonders durch Anlassen wieder theilweise vermindert (Riche l. c.); bei Gussstücken nimmt es gegen innen zu beträchtlich ab; die Abnahme beträgt bis 4%, einmal sogar 6%; schwankt in starkem Draht oder Blech um weniger als 1% (Hennig, P. A. [2] **27**. 321). Die Duktilität des Cu wird durch sehr wenig Zn in der Kälte nicht ver-

ändert, in der Wärme beim Schmieden dagegen erheblich; bei 0,6% Zn erhält Cu dabei Kantenrisse, muss zur Bearbeitung oft ausgeglüht werden (Karsten). Hämmerbarkeit, Streckbarkeit, Weiche, Feinheit des Kornes nehmen mit wachsendem Cu-Gehalte zu, Legirungen aus gleichen Theilen zeigen sie nur wenig, bei steigendem Zn-Gehalte nehmen sie wieder zu (Guettier l. c.); am duktilsten sind die Legirungen mit 84,5 und 71,5% Cu, am sprödesten die mit 23 und 29,5% Cu (Karsten); durch Zusatz kleiner Mengen von Fe werden sie zäher und härter (Dick, D. **250**. 30); die Legirungen Cu_2Zn_3 und $CuZn_2$ sind spröde (Riche l. c.). Die Tn., bei denen Messing aus 67% Cu und 33% Zn geglüht wird, sind von auffallendem Einfluss auf dessen Festigkeit; nach dem Glühen bei T. zeigt es

	nichtgegl.	540	585	620	700	730	860	930°
Bruchbelastung	62	32	31,7	30,0	29,3	30,0	27,6	26,5 kg
Ausdehnung	3,8	55	57,3	60,8	64,8	62,0	59,0	56,5%

(Charpy, C. r. **116**. 1131). Alle Legirungen mit nicht mehr als 50% Zn zeigen in der galvanischen Kette und Säuren gegenüber die Eigenschaften des Cu, fällen dieses aus seinen Lsgn. nicht; mit mehr als 50% zersetzen sie Cu-Salze, sind auch in Säuren, die auf Cu allein nicht wirken, vollständig lösl. (Karsten). Ueber die Wirkung von HCl, H_2SO_4, HNO_3 verschiedener Konzentration vergl. auch Calvert und Johnson (Soc. [2] **4**. 435). Bezüglich der elektromotorischen Kraft zeigen die Legirungen keine Gesetzmässigkeiten (Trowbridge und Stevens, Phil. Mag. [5] **16**. 435). Beim Erhitzen wird aus Messing mehr Zn verflüchtigt, als aus Ni-haltigem Messing (Harlam, Ch. N. **51**. 123). Durch Rüböl nicht, durch Robbenthran wenig, durch Olivenöl am stärksten angreifbar (Rodwell, Ch. Soc. Ind. **5**. 362). Ueber Eigenschaften der Cu-Zn-Legirungen vergl. auch die Tabelle von Mallet (D. **85**. 378).

Legirungen für besondere Zwecke: 1. mit 80% und darüber Cu: Pinchbeak, höchst geschmeidig, dunkelgoldgelb, luftbeständig; für Achsenlager geeignet (Bischoff l. c.; Verh. des niederösterr. Gew.-Ver. 1859). Oreide, dem 14karätigen Au sehr ähnlich (Bischoff); auch Mannheimer oder Similor-Gold; Talmigold ist eine mit Au plattirte Kupferzinklegirung (Sauerwein, D. **170**. 154). Tombak, auch unechtes Blattgold, Bronzepulver. — 2. Mit 80 bis 50% Cu: Messing mit 73 bis 66% Cu; SG. 7,8 bis 8,5; in der Kälte sehr dehnbar, in Glühhitze spröde. Yellow Metal oder schmiedbares Messing; bei einem Cu-Gehalte von 58,33 bis 61,54% ist jede Legirung in der Hitze schmiedbar (Kessler, D. **156**. 141); stark glänzend, Farbe zwischen Tombak und Messing, von feinem, dichtem Gefüge, grosser Festigkeit; SG. 8,44 bei 10° (Elsner, D. **113**. 434). Messingschlagloth, Cu-Gehalt von 33,33 bis 61,25%. Nach Appelbaum (D. **153**. 421) eignet sich das Gemisch von 57,94% Cu und Rest Zn, nach Volk (D. **197**. 378) das von 53,3% Cu und Rest Zn am besten. Bathmetall mit 55% Cu, Rest Zn; licht blassgelb, fast weiss (Forbes, Ch. G. **1854**. 353). Deltametall mit 54,22 bis 55,94% Cu, 40,07 bis 42,25% Zn, ausserdem Pb, Mn, Fe, Spuren bis 0,16 Ni, Spuren bis 0,013 P (Hampe, Ch. Z. **12**. 893). — 3. Mit weniger als 50% Cu, das sogen. Weissmessing.

Cu, Sn und Zn. Um so hämmerbarer, leichter zu drehen und

feilen, je höher der Cu-Gehalt; bei weniger als 60% Cu weiss, hart und spröde (die Legirung von 50 Cu, 25 Sn und 25 Zn ist zerbrechlicher als Glas); Bronzen mit nur 75% Cu werden durch Zusatz von Zn viel verwendbarer. Bei 84 Cu, 5 Sn, 11 Zn und 83 Cu, 5 Sn, 12 Zn orangeroth; bei 81 Cu, 4 Sn, 15 Zn und 78 Cu, 4 Sn, 18 Zn orangegelb; bei 73 Cu, 4 Sn, 23 Zn noch heller; bei 70 Cu, 3 Sn, 27 Zn hellgelb (Guettier l. c.). Ueber Eigenschaften vergl. Marggraf (Dumas, Angew. Ch. 2. 56; Bischoff, Das Kupfer, S. 217).

Cu, Sb, Sn und Zn, weisses, sehr sprödes Metall zu Gusswaaren (Bischoff). Das Duranametall der Dürener Werke von Hupertz und Harkort besteht aus Cu 64,78, Zn 29,50, Sb und Sn 2,22, Fe 1,71, Al 1,70, hat SG. 8,077 bei 16°, besitzt grosse Festigkeit und Schmiedbarkeit; findet besonders in der Torpedo-Werkstätte zu Friedrichsort Verwendung (von Knorre, Z. angew. Ch. **1894**. 238).

Cu, Bi, Sn und Zn. Sehr weiss, hart und klingend; zur Verzinnung des Fe eignet sich die Legirung aus 5,1 Cu, 7,7 Bi, 76,9 Sn und 10,3 Zn (Bischoff l. c.)

Cu und Cd. Hell gelbweiss, sehr spröde, feinkörnig-schuppig; entspricht ungefähr Cu_2Cd; das Cd verdampft in der Schmelz-T. des Cu vollständig, macht es schon in kleiner Menge spröde (Stromeyer).

Cu und Pb. Nur bei raschem Abkühlen der in starker Rothglut zusammengeschmolzenen Metalle bildet sich eine Legirung, sonst erfolgt Trennung in zwei verschiedene Gemische; röthlichgrau, wenig dehnbar, auch spröde; beim schwachen Erhitzen saigert eine Pb-reichere, leichter schmelzbare Legirung aus. Für Bleche und Tafeln ist eine Legirung aus gleichen Theilen, als Hartloth für Cu eine Legirung von 83,4 Cu und 16,6 Pb empfehlenswerth (Guettier, Mon. industr. **1848**. 1261). Kleine Mengen Pb vermindern in der Kälte wie Wärme die Duktilität des Cu; bei 0,1% Pb ist Cu zu gewöhnlichen Zwecken noch brauchbar, für dünne Bleche und Drähte nicht; bei 0,3% Pb ist es besser noch kalt als warm zu bearbeiten, zeigt dabei Kantenrisse; bei 1,0% ist es unbrauchbar (Karsten).

Cu, Sb und Pb. Eine Legirung aus 22,23 Cu, 27,77 Sb und 50 Pb ist ein besseres Letternmetall als das gewöhnliche (Lassaigne, J. Ch. méd. 18. 73); als Lagermetall wird eine Legirung aus 8 Cu, 12 Sb und 80 Pb empfohlen (Deutsche Gewerbeztg. **1861**. 38).

Cu, Sn und Pb. Legirungen dieser Art finden sich in den antiken Bronzen, zu Münzen, Geräthschaften, Waffen u. a. m. verarbeitet; über Analysen vergl. Gmelin (3. 725).

Cu, Sb, Sn und Pb. Für starker Reibung ausgesetzte Eisenbahnbetriebsgegenstände wird die Legirung von 20 Cu, 0,5 Sb, 4 Sn und 0,25 Pb empfohlen (D. **113**. 463); als Letternmetall für grössere Schrift 1,7 Cu, 19,5 Sb, 9,1 Sn und 69,2 Pb (Varrentrapp, J. **1865**. 770).

Cu, Zn und Pb wird, zu Schiffsnägeln verwendet, vom Seewasser bald zerfressen (Percy, G. **1850**. 1).

Cu, Sn, Zn und Pb. Als Statuenbronze von sehr wechselnder Zusammensetzung; Cu von 62,62 bis 91,40%, Sn von 1,70 bis 17,6%, Zn von 0,49 bis 24,64%, Pb von 0,10 bis 9,0%.

Das indische Bidery-Metall wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 16 Cu, 2 Sn und 4 Pb und Zusatz von 3 Thln. dieser Legirung zu 16 Zn (Wilkins, A. Phil. 2. 471).

v. Sommaruga.

Silber.

Ag; AG. 107,66; MG. unbekannt. W. 1. vielleicht 2.

Geschichtliches. Gehört zu den am frühesten bekannten Metallen; schon von Moses erwähnt. Der griechische Name ἄργυρος weist auf seine Farbe, ἀργός = weiss, hin (vergl. Kopp, Gesch. 4. 198).

Vorkommen. Sehr verbreitet als gediegenes Ag, vorzüglich auf Gängen in den älteren Formationen in Sachsen, am Harz, in Böhmen, Ungarn, Frankreich, Spanien, England, in den seiner Zeit hochberühmten Gruben von Kongsberg in Norwegen, in Schweden, am Ural, in Nordamerika, Mexiko, neuester Zeit auch in Afrika, am französischen Congo gefunden (Janettaz, C. r. **112**. 446). Bezüglich der Menge des produzirten Ag übertrifft Nordamerika alle anderen Länder bei weitem; vergl. Blömeke (B. H. Z. **48**. 6). Als AgCl Hornsilber, AgBr Bromsilber, 3AgCl.2AgBr Embolit, AgJ Jodsilber, Ag_2S Silberglanz, Ag_2Se Selensilber gewöhnlich Pb-haltig, Aguilarit von annähernd der Formel $5Ag_2S, 4Ag_2Se + Ag_2$ (Genth, Sill. [3] **44**. 381), Ag_2Te Petzit, Ag_3As Huntilith (Wurtz, Z. Kryst. 3. 599), vielleicht auch sogen. Arsensilber, $Ag_3AsS_3 . Ag_3AsS_4$ Xanthokon, Ag_3Sb Diskrasit, Ag_9Sb (?) Animikit (Wurtz l. c.), $6Ag_2S . Sb_2S_3$ Melanglanz, $3Ag_2S . (As, Sb)_2S_3$ Rothgültigerz, $Ag_2S . Sb_2S_3$ Miargyrit, Wismuthsilber, $Ag_2S . Cu_2S$ Stromeyerit, $Ag_2S . 2Fe_2S_3$ Sternbergit, $(Ag_2, Pb)_2S . Sb_2S_3$ Schilfglaserz, $9(Ag_2, Cu_2)S . (As . Sb)_2S_3$ Polybasit, Ag_6Hg, auch $AgHg_2$ und $AgHg_3$, Amalgam, $Ag_2Se + MoSe_3$ Silberphyllinglanz, $Ag_2Te . Au_2Te_3$ Schrifterz. In vielen Zinkblenden, Bleiglanzen, im Clausthalit, im Blättertellur, Kupferglanz, Kupferkies, in Fahlerzen, in gediegenem Au. Im Meerwasser (Proust, J. Phys. 1787 und 1799); in 100 l Meerwasser ist 0,001 g enthalten (Malaguti, Durocher und Sarzeaud, A. ch. [3] **28**. 129); in Fucus serratus und ceramoides (Malaguti, Durocher und Sarzeaud); im Seesalz und daraus dargestellter HCl und Na_2CO_3 (Field, Chem. Gaz. **1857**. 93); auf den Cu-Beschlägen von Seeschiffen (Field l. c.; Bleekrode, P. A. **102**. 478; Tuld und Piesse, Ch. C. **1858**. 189); in Pocillopora alcicornis (Forchhammer, Om Sövandets Bestanddele, Kopenhagen **1859**. 11); in der Asche von Landpflanzen, in Blutasche, im Steinsalz, wahrscheinlich auch in Steinkohlen (Malaguti, Durocher und Sarzeaud l. c.);

in den vulkanischen Aschen des Cotopaxi (Mallet, Proc. R. Soc. **42.** 1); in den Aschen des Tunguragua in Ecuador in 107200 Thln. 1 Thl. Ag (Mallet l. c. **47.** 277); in der Sonnen-Atm. durch die Koïnzidenz der Linien $\lambda = 4476{,}2$, 4668, 4874,3 nachgewiesen (Hutchins und Holden, Phil. Mag. [5] **24.** 325).

Gewinnung. Die üblichen Methoden sind: 1. Darstellung von Ag-haltigem Pb und darauf folgende Trennung der beiden Metalle. — 2. Lsg. von Ag in Hg, Trennung des Amalgams von den übrigen Bestandtheilen der Erze und Zerlegung des Amalgams. — 3. Extraktion von Ag aus passend vorbereiteten Erzen auf nassem Wege. — 4. Feinbrennen des Ag.

1. Darstellung von Ag-haltigem Pb. Aus Ag-haltigem Bleiglanz, mit das wichtigste Vorkommen für die Gewinnung von Ag im Grossen, wird durch die beim Pb besprochenen Methoden Ag-haltiges Pb, sogen. Werkblei, gewonnen. Bei der Verhüttung eigentlicher Ag-Erze, gediegen Ag und der verschiedenen S-Verbindungen wird zuerst durch Schmelzen unter Zusatz von Eisenkies oder anderen Sulfiden ein Ag-haltiger Stein, d. i. ein Gemenge von Sulfiden, dargestellt und dieser nach mehrmaligem Rösten durch gutes Durchrühren mit geschmolzenem Pb, sogen. Eintränkarbeit, in Folge Zersetzung des Ag_2S durch Pb entsilbert, dabei Ag-haltiges Pb gewonnen. Aus Ag-haltigem Cu wird durch Zusammenschmelzen mit dem 3¹/₃fachen Gewichte Pb, entsprechend 1 Cu auf 1 Pb, und rasches Abkühlen eine homogene, röthlichgraue Legirung erhalten, die nur bis zum Glühen erh. das leichter schmelzende Ag und wenig Cu enthaltende Pb aussaigern lässt, während der festbleibende Theil, die sogen. Kienstöcke, eine Legirung von Cu und Pb darstellt. Die Details des Saigerprozesses, früher des einzigen hüttenmännischen Prozesses zur Trennung von Ag und Cu, siehe bei Karsten (A. B. **1824.** 39). Das nach einem der erwähnten Prozesse gewonnene Ag-haltige Pb kann auf Ag verarbeitet werden:

a) Durch die Treibarbeit, bei welcher durch die Einwirkung eines oxydirenden Luftstromes das auf einem mit abhebbarer Haube versehenen Herde von Kalkmergel eingeschmolzene Metall in leicht schmelzbares PbO, Bleiglätte, die aus dem Herde abfliesst, und zurückbleibendes nahezu reines Ag getrennt wird. Das Ende des Abtreibens ist kenntlich an dem wiederholten Ueberlaufen des auf dem Herde befindlichen Regulus mit durch die Bildung der letzten Theile PbO hervorgerufenen Farben, worauf die Bewegung aufhört und das Ag mit seiner eigenthümlichen hellen Farbe und seinem starken Glanze erscheint, sogen. Silberblick; das so gewonnene Ag wird auch Blicksilber genannt. Wegen der damit verbundenen Verluste an Ag wird die Trennung des Ag und Pb im Herde nicht vollständig ausgeführt, was durch etwas längeres Verweilen auf dem Treibherde möglich wäre, sondern das Blicksilber nach Abstellen des Gebläses und Löschen des Feuers durch Aufgiessen von heissem H_2O zum Erstarren gebracht und durch das sogen. Feinbrennen (siehe unten) vollständig gereinigt. Das mit dem Namen Abzug, Abstrich, Herde, Scheideglätte, Glätte bezeichnete PbO verschiedener Reinheit wird theils in dem gleichen Prozesse wieder benutzt oder durch Reduktion und Raffiniren auf Pb verarbeitet. Bei weniger als 0,12% Ag im Pb ist das Abtreiben nicht mehr rentabel;

der Verlust an Ag beträgt 0,5 bis 0,75% des auf den Herd gebrachten Ag, der an Pb ca. 8%, meistens in Folge von Verflüchtigung.

b) Durch das Pattinsoniren. Pb mit einem Ag-Gehalte unter 0,12% kann durch fraktionirte Krystallisation so weit mit Ag angereichert werden, dass das Abtreiben rentabel wird. Ag und Pb kryst. als isomorphe Metalle in jedem Verhältnisse mit einander; trotz des S. des Ag von 1040° gegenüber dem des Pb von 330° bestehen die aus einer Pb-Ag-Masse durch Erstarren sich zuerst ausscheidenden Kryst. aus nahezu reinem Pb, die später erstarrenden aus Ag-reicherem Pb; bei Ag-armem Pb kann das Auskrystallisiren bis auf sieben Achtel der ganzen Masse, bei Ag-reicherem Pb nur bis ein Drittel getrieben werden; über 2,25% Ag lassen sich im Pb nicht ansammeln (Reich, Jahrb. f. d. sächs. B.- u. H.-Mann **1862**. 185); die Entsilberung soll bis auf den sechzehnten bis siebzehnten Theil des ursprünglichen Gehaltes, d. i. von 0,0001666% bis auf 0,00001% möglich sein. Bezüglich der Details muss auf die Spezialwerke über Metallurgie verwiesen werden; vergl. auch Le Play (A. Min. [3] 10; J. pr. **10**. 321), Phillips, B. H. Z. **1859**. Nr. 47; **1862**. 297), Baker (D. **142**. 281), Reich (J. pr. **62**. 335), Streng (B. H. Z. **1859**), Otero (B. H. Z. **1860**. Nr. 14), Heeren (Mitth. des hannöverschen Gew.-Ver. **1862**. Heft 1, 2), Roswag und Geary (Ch. C. **1878**. 367).

c) Durch Entsilbern mit Zn. Beim Zusammenschmelzen von Ag-haltigem Pb mit Zn geht das Ag an das Zn und steigt beim ruhigen Abkühlen der geschmolzenen Masse an die Oberfläche, das darunter befindliche Pb wird fast vollständig Ag-frei; die Menge des erforderlichen Zn schwankt mit dem Ag-Gehalte von 1 bis über 5%; das zuerst erstarrende Ag-haltige Zn wird vom Pb abgehoben, die beiden Metalle durch Dest. von einander getrennt und das rückständige Ag nach Zusatz von Pb abgetrieben oder das Zn durch Ueberleiten von Wasserdampf in Glühhitze in ZnO übergeführt und durch Abschlämmen getrennt. Die Bildung einer schaumigen, ZnO und PbO enthaltenden Masse, die die Trennung der beiden Legirungen sehr erschwert, sowie die Schwierigkeit der Reinigung des Zn-haltigen Pb haben diese von Karsten gefundene, von Parkes zuerst praktisch ausgeführte Methode bis jetzt in der Anwendung sehr beeinträchtigt. Vergl. über dieselbe Karsten und Lange (Karst. Arch. **25**. 192; B. H. Z. **1852**. Nr. 49, 51), Parkes (D. **119**. 466; **123**. 310), Gurlt (B. H. Z. **1852**. Nr. 1), Kast (l. c. **1853**. 835), Montefiori-Levy (l. c. **1855**. Nr. 7; J. pr. **62**. 257), Balback (Ch. C. **1865**. 416), Blagden (D. **186**. 474), Gruner (A. Min. [6] **13**. 325), Bergholz (D. **193**. 226), Flack und Guillem (D. **225**. 67). Ueber Gewinnung Ag-haltiger Oxyde, Behandlung derselben mit einem Gemische von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, wodurch CuO und Zn gelöst, Ag-haltiges PbO zurückbleibt, vergl. Schnabel (D. **228**. 186). Nach Lunge (Die columbische Weltausstellung in Chicago, Z. angew. Ch. **1894**. 37) wird nach einem neuen Verfahren von Rössler-Edelmann Ag-haltiges Pb unter Zusatz einer Legirung von Ni mit 0,5% Al in einer Operation bis auf 0,0004% Ag entsilbert, die Ag-haltige Legirung enthält 20 bis 40% Ag, 3 bis 4% Pb, 1,5 bis 2% Cu, 54 bis 76,5% Zn neben wenig As, Sb, Al und Fe, wird elektrolytisch auf sehr reines Zn, der Reichschlamm mit 74 bis 80% Ag und 10 bis 12% Pb ohne Cupellation auf Feinsilber verarbeitet.

2. Gewinnung und Verarbeitung von Silberamalgam. Das Amalgamationsverfahren für Ag wurde von Bartolomeo de Medina in Mexiko 1557 erfunden, sodann in Peru von Hernandez de Velasco eingeführt, erst Ende des 17. Jahrh. in Europa bekannt und mit wesentlichen Modifikationen zuerst auf ungarischen, später den Freiberger Hütten eingeführt (vergl. die speziellen Werke über Metallurgie, besonders Winkler, Die europäische Amalgamation. Freiberg 1848). Da die meisten Ag-Erze überwiegend Ag-Verbindungen, vor allem Sulfide enthalten, so erfolgt die Auflösung des Ag beim Durcharbeiten der verkleinerten Erze direkt mit Hg nicht vollständig; der Prozess muss vielmehr in folgende Operationen zerlegt werden:

a) Bildung von AgCl: nach dem europäischen Verfahren durch Rösten bei Gegenwart von Cu_2S oder FeS_2 mit NaCl (von Born entdeckt), wobei die Sulfate von Cu und Fe entstehen, die sich in höheren Tn. mit NaCl zu Na_2SO_4, SO_2, Cl und Oxyden von Cu und Fe umsetzen; das frei werdende Cl verbindet sich sowohl mit metallischem Ag, wie auch mit dem Ag des Ag_2S; nach dem amerikanischen Verfahren werden die feuchten Erze mit NaCl und dem sogen. Magistral, d. i. geröstetem Kupfer- und Eisenkies, die zum Theil wenigstens aus Sulfaten bestehen, gemengt, dabei zunächst $CuCl_2$ und Fe_2Cl_6 und aus diesen mit Ag_2S nach: $Ag_2S + 2CuCl_2 = 2AgCl + Cu_2Cl_2 + S$ und $Ag_2S + Fe_2Cl_6 = 2AgCl + 2FeCl_2 + S$ schliesslich AgCl erhalten.

b) Zersetzung des AgCl wird nach dem europäischen Verfahren durch Einwirkung von metallischem Fe, nach dem amerikanischen durch Hg eingeleitet; im ersten Falle bildet sich $FeCl_2$, im letzteren Hg_2Cl_2 neben metallischem Ag.

c) Auflösung des metallischen Ag. Diese erfolgt nach dem europäischen Verfahren in rotirenden Fässern, in denen zuvor die Abscheidung des Ag durch Fe vor sich gegangen ist, durch weiteres Rotiren nach Zusatz von Hg; nach dem amerikanischen Verfahren gleichzeitig mit der Zersetzung des AgCl, indem das Gemenge von Erz, NaCl und Magistral mit Hg monatelang von Maulthieren durchgetreten wird. Durch Schlämmen mit H_2O wird das Amalgam von den Erzrückständen getrennt, das Amalgam vom überschüssigen, nur wenig Ag enthaltenden Hg getrennt, und das feste Amalgam durch

d) Destillation vom Ag getrennt; das rückständige, poröse Ag wird in Graphittiegeln unter einer Kohlendecke feingebrannt oder mit Pb abgetrieben.

Früher fand das Amalgamiren auch auf den Kupferstein (im Mansfeldischen) Anwendung, ist jetzt aber durch die Extraktionsverfahren verdrängt worden; in Schmöllnitz in Ungarn, Ciklowa im Banat, Offenbanya in Siebenbürgen wird Ag-haltiges Schwarzkupfer durch Amalgamation aufgearbeitet. Ueber das Amalgamiren vergl. noch: Boussingault (A. ch. **51.** 337), Malaguti und Durocher (A. Min. [4] **17.** 3, 245, 461), Fuchs (A. W. **1850.** 2. Abth. 270), Karsten (Karst. Arch. **25.** 174), Poumarède (C. r. **57.** 94), Lemuhot (A. Min. [5] **13.** 447), Rivot (l. c. [6] **18.** 1), Philipps (The mining and metallurgy of gold and silver. London 1867). Ueber die Verwendung von 1 bis 2% Natriumamalgam zur rascheren und vollständigeren Extraktion des Ag vergl. Crookes (D. **177.** 476), Wurtz (Sill. [2] **41.** 216), Silliman (Ch. N. **14.** 170). Ueber Modifikationen des Verfahrens siehe Hague (Am. Chemist

3. 98), Fonseca (D. **208.** 396), Prime (Am. Chemist **4.** 87), Krönke (D. **226.** 401), Segura (Ch. N. **36.** 157), Laur (C. r. **95.** 38), Egleston (New-York Ac.-Ann. 3. 1); über die Theorie des Prozesses Rammelsberg (A. B. **1881.** 79); über Zusammensetzung des Magistral und seinen Ersatz durch $CuCl_2$-Lsg. Raimondi (D. **242.** 217).

3. Verfahren auf nassem Wege. a) Methode von Augustin. Sie beruht auf der Löslichkeit des AgCl in NaCl-Lsg. und wird die thunlichst vollständige Ueberführung des Ag in AgCl durch Rösten mit NaCl erzielt; As und Sb enthaltende Erze, ebenso Ag-haltige Kupfersteine werden zuerst oxydirend geröstet, flüchtige Oxyde aus der Masse entfernt, diese sodann mit NaCl gemengt und gut geröstet, wobei das NaCl wohl auf das Ag, nicht aber auf die Oxyde von Cu, Fe u. s. w. wirkt; das gebildete AgCl wird mit NaCl-Lsg. ausgelaugt, das Ag durch metallisches Cu gefällt; vergl. Plattner (Röstprozesse S. 277, 284; auch B.H.Z. **1854.** Nr. 16), Grützner (Die Augustinische Silberextraktion. Freiberg 1851), Lan (A. Min. [4] 20), Kotschubey (B.H.Z. **1856.** Nr. 12), Marcus (B. H. Z. **1852.** Nr. 1 bis 6). Für unreine Kupfersteine nicht anwendbar. Ueber eine Modifikation des Verfahrens, bei dem Ag-haltige Cu-Erze und Steine in rotirenden Fässern mit NaCl und $CuCl_2$ behandelt werden, vergl. Gurlt (B. H. Z. **1851.** 692); über Röstung von Ag-Erzen mit Schwefelkies in Wasserdampf, Durchfeuchten der Masse mit NaCl- und $CuCl_2$-Lsg., schwaches Glühen und Extrahiren mit NaCl-Lsg. vergl. Marcus (B. H. Z. **1856.** Nr. 31). Ueber Gewinnung von Ag aus Kiesabbränden durch chlorirendes Rösten und Auslaugen des AgCl siehe Gibb (Ch. N. **31.** 165), auch Lunge (l. c. 177). Zum Lösen des AgCl kann statt NaCl eine Lsg. von CaS_2O_3 dienen; durch CaS wird daraus Ag_2S gefällt, dieses geröstet und geschmolzen (Brunton, D. **222.** 177); auch Lsg. von $Na_2S_2O_3$, sonstige Behandlung wie vorstehend (Patera, B. H. Z. **1852.** Nr. 10; **1853.** Nr. 18; **1855.** Nr. 16; Egleston, D. **252.** 211, 515; **253.** 505); der NaCl-Lsg. vom SG. 1,15 sollen 0,5 bis 20,0% Baryum- oder Calciumacetat, 1 bis 10% Oxalsäure und 0,5 bis 2,0% KCN zugesetzt werden (Bohm, E.P. 21221; Ch. Soc. Ind. **10.** 936); zur Fällung der Lsg. des AgCl und anderer Chloride in NaCl wird nach dem Verdünnen mit H_2O und Einblasen von Dampf KJ benützt, dadurch AgJ mit Cu_2Cl_2, Cu_2O, etwas Pb und Fe abgeschieden, durch Behandlung mit HCl alles gelöst ausser AgJ, dieses durch Zn zersetzt und die entstehende ZnJ_2-Lsg. statt KJ zu folgenden Fällungen benutzt (Claudet, D. **198.** 306; Philipps, Ch. N. **22.** 184). Für Cu-haltige Laugen empfiehlt Stahl (B. H. Z. **51.** 443) statt der Fällung mit Jodiden mit soviel Bandeisen zu versetzen, dass der vierte Theil des Cu ausfällt, das Ag-reiche Cementkupfer durch Elektrolyse weiter zu verarbeiten und den Rest des Cu als Ag-armes Cementkupfer auszuscheiden und wie gewöhnlich aufzuarbeiten.

b) Methode von Ziervogel. Kupfersteine werden gemahlen und durch Vorrösten bei 400 bis 450° von S theilweise befreit, andererseits entstehen Oxyde und Sulfate; nach Zusatz von Braunkohle wird weiter bei Luftabschluss zur Zerlegung des $CuSO_4$ und $FeSO_4$ schwach, sodann bei Luftzutritt stärker auf 500 bis 550° erh., wodurch die thunlichst vollständige Oxydation der Sulfide eingeleitet wird; das schliesslich folgende Todtrösten bei 750 bis 770° soll möglichst alle Sulfate mit Ausnahme des Ag_2SO_4 zerlegen. Da ein zu starkes Erhitzen Zerlegung

des Ag_2SO_4 und in Folge davon Verlust von Ag nach sieh ziehen würde, so hält man die T. lieber etwas niedriger und lässt etwas $CuSO_4$ unzersetzt. Durch Auslaugen des Röstgutes mit H_2O wird Ag_2SO_4 neben etwas $CuSO_4$ gelöst, das Ag durch Cu gefällt, die sohin fallende Cu-Lsg. mit Fe cementirt. Vergl. Ueber den Mansfelder Hüttenbetrieb im Jahre 1853 (B. H. Z. **1856**. Nr. 22, 23), Notizen über den Mansfelder Hüttenprozess (l. c. **1861**. Nr. 50), Steinbeck (Chem.-anal. Unters. über die Veränderungen des Mansfelder Kupfersteins beim Rösten. Inaug.-Diss. Halle 1862), Ueber die Anwendung der Ziervogel'schen Extraktion in Schemnitz (Oesterr. Z. f. B. H. W. **1857**. Nr. 43).

c) Andere Methoden. Aus den Si-reichen Mineralien von Utah wird Ag durch Auskochen der zerkleinerten Massen mit NaCl, HCl und MnO_2 nahezu vollständig gewonnen, indem mit HCl zuerst das PbO gelöst, dann durch Zusatz von HCl und MnO_2 das Ag in Lsg. gebracht wird; darauf erfolgt Fällung des Ag durch Fe, Trennung desselben von Pb und Cu durch Cupellation (Guyard, Bl. [2] 25. 99). Ueber Behandlung von Erzen nur mit HCl vergl. Drouin und Bayeres de Torres (B. **1878**. 1389), auch Cross und Wells (B. **1884**. 293; Pat.); über Extraktion des Ag aus Cu-Niederschlag durch Anrühren desselben mit NaCl und Na_2CO_3, Trocknen, Rösten und Ausziehen des AgCl mit heisser Lsg. von NaCl Phillips (Ch. C. **1879**. 352). Durch Glühen mit Na_2S_x eingeleitete Bildung von Sulfosalzen führt zur Entfernung von Te, As, Sb; der zur Bildung von Sulfaten geröstete Rückstand wird mit NaCl-Lsg. von 0,2 bis 0,3% Gehalt von Zn, Cu, Fe befreit, das ungelöst bleibende AgCl mit $MgCl_2$ in Lsg. gebracht (de Vaureal, D. **248**. 43; Pat.). Die Sb_2S_3-reichen Erze Bolivias werden mehrere Stunden mit siedender H_2SO_4 bis zum Teigigwerden der Masse behandelt; beim Verdünnen mit H_2O scheiden sich Sb_2O_3 und Gangart ab, das in Lsg. gehende Ag_2SO_4 wird mit Fe gefällt (Guyard, Bl. [2] 26. 6). Die Behandlung mit verd. H_2SO_4 in der Wärme eignet sich auch zur Aufarbeitung von Schwarzkupfer, wobei Ag und Au mit As, Sb, Cu u. s. w. gemengt zurückbleiben; mit PbO gemengt werden sie auf Werkblei verschmolzen und dieses abgetrieben; auch zur Gewinnung des Ag aus den eisernen Scheidekesseln (Javorsky und Priwoznik, D. **217**. 214). Ueber Gewinnung von Ag aus AgCl mittelst eines Ag-Zn-Paares siehe Leibius (Ch. N. **21**. 253).

4. Feinbrennen des Silbers. Das durch Abtreiben, durch Amalgamation oder sonstwie gewonnene Ag ist zur direkten Verwendung nicht genügend rein, sondern muss umgeschmolzen, fein gebrannt werden; es erfolgt

a) auf dem Test, einem kleinen Herde, und ist eine Fortsetzung der Treibarbeit, bei der der Rest des Pb als PbO mit den anderen Metalloxyden in die Testmasse, Mergel mit darüber gestreuter Knochenasche, eingesogen wird; durch Aufgiessen von H_2O wird das gereinigte Ag zum Erstarren gebracht, die Oberfläche gesäubert, der Metallkuchen gewöhnlich unter dem Hammer etwas zusammengeschlagen. Sehr Pb-armem Ag muss zur Entfernung noch vorhandener fremder Metalle, Sb, Cu u. s. w., etwas Pb zugesetzt werden;

b) auf unbeweglichen Herden, wie solche im Mansfeldischen, in Freiberg in Gebrauch sind; das gewonnene Feinsilber hat 99,6 bis 99,8% Ag:

c) im Tiegel, in den man die Hälfte des Ag einträgt, schmilzt, sodann die andere Hälfte zusetzt und unter Steigerung der T. die Oxydation der fremden Metalle vor sich gehen lässt; bei unreinerem Ag wird zur Aufnahme der Oxyde etwas Knochenasche, Borax oder $NaNO_3$ zugesetzt; schliesslich wird mit Kohlenpulver überstreut, eine Zeit noch erh. und mit einem eisernen Haken umgerührt; wenn nöthig, wird die Prozedur wiederholt, das Ag schliesslich in halbkugelige Formen ausgegossen; Raffinat-Ag für Münzzwecke darf nur Cu enthalten;

d) auf nassem Wege durch Anwendung des zu raffinirenden Ag als Anode in schwach HNO_3-haltigem Bade und Abscheidung des in Lsg. gehenden $AgNO_3$ auf der Kathode von metallischem Ag; das Verfahren soll besser und billiger als die auf trockenem Wege sein (Courtenay de Kalb, Soc. 7. 571).

Reinigung des käuflichen Ag. 1. Aus HNO_3-Lsg. direkt. Cu-haltiges Ag, auch gemünztes, wird in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. zur Trockne gebracht, die Salzmasse zur Zerlegung von $Pt(NO_3)_4$ (in französischen Münzen sind nach Stas ausser kleinen Mengen Cu Fe und Ni, Spuren von Co, Pt und Au enthalten) geschmolzen, die Masse in NH_3-haltigem H_2O gelöst, die nach längerem Stehen geklärte und filtr. blaue Lsg. auf das Fünfzigfache des Ag-Gehaltes verd., mit so viel $(NH_4)_2SO_3$, als zur Entfärbung in Kochhitze nöthig, versetzt, nachdem das erforderliche Vol. von $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. durch einen Vorversuch im Kleinen ermittelt worden ist, und die Flüss. im luftdicht verschlossenen Gefässe 48 Stunden stehen gelassen, wobei ein Drittel des Ag sich krystallinisch abscheidet; die davon abdekantirte dunkelblaue Lsg. entfärbt sich beim Erwärmen auf 60 bis 70° und lässt das restliche Ag ausfallen, indem aus $(NH_4)_2SO_3$- und CuO-Salz $Cu_2O.2NH_3$, aus diesem und Ag_2O metallisches Ag entsteht; bei Anwesenheit von Co resp. Ni bleibt die Flüss. roth resp. blassgrün. Das gefällte Ag wird mit NH_3-haltigem H_2O dekantirt, mit konz. NH_3 digerirt, wobei etwas Ag in Lsg. geht, mit H_2O gewaschen, getrocknet, mit 5% geglühtem $Na_2B_4O_7$ und 0,5% $NaNO_3$ geschmolzen und in Formen gegossen, die innen mit einem Brei von geglühtem und nicht geglühtem Kaolin ausgestrichen sind; die Ag-Stangen sind mit Sand zu reinigen, zur Entfernung des Kaolin mit KOH zu glühen, zu waschen, mit dem Stahlmeissel zu zerkleinern, die Stücke mit reiner konz. HCl, NH_3-haltigem, zuletzt mit reinem H_2O zu waschen; zur Entfernung der noch vorhandenen Spuren von flüchtigen oder oxydirbaren Beimischungen wird es, allerdings mit erheblichem Verluste, in einer aus zwei Stücken gebrannten Marmors ausgeschnittenen Vorrichtung mit dem Knallgasgebläse geschmolzen und in H_2O gegossen. Der Titer, für ganz reines Ag = 100 gesetzt, ist für nach diesem Verfahren gewonnenes Ag = 99,997 (Stas, Ueber die Ges. der chem. Prop.; deutsch von Aronstein. Leipzig 1867). Durch Reduktion von NH_3-haltigem $AgNO_3$ mit Fe-freier, NH_3-haltiger Lsg. von Cu_2Cl_2 (Millon und Commaille, C. r. 56. 309) wird es ebenso rein erhalten (Stas l. c.). Durch Fällung einer im Ueberschuss angewendeten 1%igen Lsg. von $AgNO_3$ durch fein vertheilten P bei gewöhnlicher T., Digeriren des gefällten Ag mit wässerigem NH_3 und Schmelzen mit $Na_2B_4O_7$ und $NaNO_3$, wie oben, wird völlig reines Ag erhalten (Stas l. c.). Das Verfahren ist auch für Ag-Rückstände geeignet; sie sind mit sogen.

P-Aether durchzuschütteln, der Niederschlag von Ag mit KOH zu kochen, mit K_2CO_3 zu schmelzen (Krüger, D. **206**. 243).

2. Aus Ag_2SO_4 direkt. Durch Lösen von Cu-, auch Pb-haltigem Ag in H_2SO_4 von 58° Bé. bei 130°, Abgiessen vom $PbSO_4$ und Eintragen des auskryst. Ag_2SO_4 in heisse Lsg. von $FeSO_4$, Waschen, Trocknen und Schmelzen des abgeschiedenen Ag (Gutzkow, Mon. scient. **1870**. 128); in der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. besonders zur Trennung von Au und Ag in Anwendung; zu dem mit H_2O angerührten Ag_2SO_4 wird Fe allmählich zugesetzt, alles Ag dadurch gefällt, Cu dagegen in Lsg. erhalten; die Unreinigkeiten des Fe gehen beim Schmelzen in die Schlacken, das Ag ist eher reiner als durch Cu gefälltes. Ueber Gehalt des Blicksilbers an Pt, Pd, Au vergl. das Original (Rössler, A. **180**. 240). Zur Zersetzung von $AgNO_3$ ist $FeSO_4$ ungeeignet, weil das Ag Fe-haltig wird (Giese, Scher. A. 3. 141).

3. Durch Zersetzung von aus $AgNO_3$ gefälltem AgCl. Lösen des Ag in HNO_3 und Behandlung des $AgNO_3$ wie oben unter 1.; Lösen des aus $AgNO_3$ und $AgNO_2$ bestehenden Schmelzrückstandes in möglichst wenig H_2O, Absitzenlassen, Filtriren, Verdunsten mit dem dreissigfachen Vol. H_2O, Fällen des Ag durch überschüssige HCl, Waschen des AgCl mit HCl-haltigem, dann reinem H_2O, Trocknen desselben und nochmaliges Waschen des zerriebenen AgCl mit HNO_3 und HCl enthaltendem, dann wieder reinem H_2O (Stas l. c.). Die Reduktion zu metallischem Ag erfolgt durch

a) Elektrolyse. Ein unten offener, mit einer Blase überbundener Cylinder, der eine Suspension von AgCl in H_2O enthält, wird auf eine unter H_2O befindliche Zn-Platte gestellt, diese mit einem Ag- oder Pt-Draht leitend mit dem AgCl verbunden (Fischer, Schw. 20. 48); die Reduktion dauert ca. 8 Tage, ist nur für kleine Mengen geeignet (Giese l. c.); über eine Modifikation des Verfahrens vergl. Brunner (J. **1852**. 422) und Wandesleben (J. pr. 25. 102); im Porzellantiegel geschmolzenes AgCl wird durch zwei Bunsen'sche oder Grove'sche Elemente, deren —Pol von Pt-Draht in das AgCl, deren +Pol in die den Tiegel erfüllende verd. H_2SO_4 taucht, elektrolysirt (Bolley, J. **1859**. 227).

b) Durch Ueberführen des AgCl mit kochendem KOH vom SG. 1,25 in Ag_2O, Waschen, Trocknen und Glühen desselben und Zusammenschmelzen des entstehenden Ag; wegen des Zusammenbackens beim Kochen mit KOH ist das AgCl mit H_2O zu zerreiben und so in die kochende Lauge einzutragen (Mohr, A. **66**. 65); bei etwaigem Gehalte an unzerlegtem AgCl ist beim Schmelzen des Ag etwas K_2CO_3 zuzusetzen (Gregory, Phil. Mag. **22**. 284).

c) Durch Schmelzen des AgCl mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, auch alkalischen Erden. Mit 1 bis 2 Thln. trockenem K_2CO_3 oder Na_2CO_3 unter Zusatz von 0,1 Thl. $NaNO_3$ (Stas) nach: $2AgCl + Na_2CO_3 = 2Ag + 2NaCl + CO_2 + O$; da AgCl vor seiner Zersetzung schmilzt und in die Masse des Tiegels eindringt, wird derselbe zuerst mit schmelzendem Na_2CO_3 ausgekleidet und das Gemenge von AgCl und K_2CO_3 portionenweise eingetragen (Gmelin; Giese l. c.). Wegen seiner leichteren Schmelzbarkeit ist $(K.Na)_2CO_3$ vorzuziehen (Mohr l. c.). So reduzirtes Ag enthält mitunter AgCl (Proust); sein Titer ist 99,995 (Stas l. c.). Durch Glühen mit 20% CaO und 4,2% Kohle

(Gay-Lussac, A. ch. **14.** 319) tritt namhafter Verlust ein (Trommsdorff, N. Tr. [5] 2. 437); das Ag ist selbst nach dreimaliger Wiederholung des Verfahrens wegen seines Gehaltes an SiO_2 und Fe ungenügend rein; sein Titre ist 99,975, 99,984 und 99,991 (Stas l. c.).

d) Durch Zersetzung mit Metallen. Das geschmolzene AgCl wird in H_2SO_4-haltigem H_2O mit Zn oder Fe zusammengebracht, das reduzirte Ag mit H_2SO_4-haltigem, dann reinem H_2O gewaschen, nach dem Trocknen mit $Na_2B_4O_7$ und $NaNO_3$ geschmolzen. Die Zersetzung des AgCl ist leicht unvollständig, das Ag oft Zn-haltig, nimmt auch die Verunreinigungen des Zn oder Fe auf (Gregory l. c.); nach Mohr (l. c.) die beste Methode. Auch in NH_3-Lsg. mit Zn ausführbar, die Dauer der Reduktion nur wenige Stunden; das Ag wird mit H_2O gewaschen, mit HCl digerirt, bis das ursprünglich graue Ag schmutzigweiss wird, hierauf mit H_2O, NH_3, wieder mit H_2O gewaschen (Gräger, N. J. Ph. **29.** 9); auch für Cu-haltige Lsg. von AgCl anwendbar, da, so lange noch etwas Ag in Lsg. bleibt, fast kein Cu gefällt wird (Gräger l. c.).

e) Durch Reduktion von 2 Thln. AgCl mit 1 Thl. Holzkohle (Wittstein, Rep. [3] **2.** 1) oder von 3 Thln. AgCl mit 1 Thl. Kolophonium (Mohr l. c.) in anfangs geringer, dann bis zum S. des Ag gesteigerter Hitze. Zusatz von etwas $Na_2B_4O_7$ ist förderlich, die Kohle ist frei von Ag (Mohr, A. **3.** 331; Mohr und Dumenil, A. P. [2] **62.** 161).

f) Durch Kochen mit Zucker und KOH (Levol, Rev. scient. **19.** 101; Casaseca, C. r. **32.** 686). Nach Stas (l. c.) ist die KOH-Lsg. und die ges. Lsg. von Milchzucker zuvor mit KSH von Metallen, der S durch frisch gefälltes Ag_2O zu entfernen, das AgCl mit der gemischten Lsg. bei 70 bis 80° zu digeriren, das Ag mit H_2O, dann verd. H_2SO_4, zuletzt mit NH_3-haltigem H_2O zu waschen, zu trocknen und zu schmelzen, es enthält 99,995 Ag; vergl. auch Mohr (A. **66.** 65). Bolley (J. Ph. **18.** 384) verwendet Rohrzucker und NH_3 statt KOH und wäscht mit Essigsäure, Böttger (D. **136.** 158) reduzirt mit Stärkezucker und Na_2CO_3 in 33%iger Lsg.; bei Verwendung von Glycerin oder Honig und Na_2CO_3 (Bolley, J. **1859.** 227; auch Kiessling l. c.) bleibt 1% AgCl unzersetzt. AgCl kann auch in NH_3 gelöst durch Eintropfen in siedende Lsg. von 5 Thln. Stärkezucker und 15 Thln. Na_2CO_3 in 200 Thln. H_2O und kurzes Kochen vollständig reduzirt werden (Brunner, D. **171.** 363; auch Müller, A. P. [2] **118.** 85).

4. Durch Ueberführen in Ag_2CO_3. Die Lsg. des Cu-haltigen Ag in HNO_3 wird bei 70° so lange mit Kreide versetzt, als Aufbrausen eintritt; alles Cu ist sodann gefällt, die Lsg. enthält nur $AgNO_3$ neben $Ca(NO_3)_2$; durch Fällen mit Na_2CO_3, Glühen des Niederschlages und Ausziehen desselben mit HCl oder durch Digestion mit $C_2Ag_2O_4$ erfolgt die Trennung beider (Gräger, D. **203.** 111, 292); statt die freie HNO_3 durch $CaCO_3$ zu neutralisiren, wird der Ueberschuss besser durch Abdampfen entfernt, die Fällung des Cu mit $MgCO_3$ bei 40 bis 50° oder in der Kälte ausgeführt (Wawrinsky, N. J. Ph. **40.** 217). Durch Zusatz von konz. HNO_3 zur bis zur Syrupdicke abgedampften Lsg. der beiden Nitrate soll $AgNO_3$ allein krystallin. gefällt, $(Cu(NO_3)_2$ gelöst bleiben (Palm, Mon. scient. [3] **3.** 1102).

5. Aus $AgCN.(NH_4)CN$ durch Elektrolyse unter Anwendung

reiner Kohle als +Pol, eines versilberten Porzellantiegels als —Pol; nach dem Schmelzen im CaO-Tiegel mit Knallgas ist der Titre 99,997 bis 99,999 Ag (Stas l. c.); aus der Lsg. von AgCl in KCN durch einen sehr schwachen Strom (Nicklès, J. Ph. [3] **41.** 277).

Gewinnung aus unbrauchbar gewordenen Bädern für photographische und galvanoplastische Zwecke. AgCN.KCN enthaltende Lsgn. scheiden nach dem Verdünnen mit der fünf- bis sechsfachen Menge H_2O auf Zusatz von HCl AgCl ab (Ney, A. P. **188.** 12); die Lsgn. werden erw., geklärt und in eisernen Kesseln mit $FeSO_4$-Lsg. bis zum Entstehen eines kleinen, bleibenden Niederschlages versetzt; alles KCN ist dann in $K_4Fe(CN)_6$ verwandelt; die zum Sieden erh. Lsg. wird stark alkalisch gemacht und Traubenzucker bis zur bräunlichgelben Färbung zugesetzt, alles Ag dabei metallisch gefällt; das Ag wird nach dem Abfiltriren und Waschen getrocknet, geglüht, der Rückstand mit HNO_3 ausgezogen; das so gewonnene $AgNO_3$ ist frei von Cu und Fe (Gräger, D. **209.** 200). Da das Verfahren von Ney Cu- und Fe-haltige Niederschläge gibt, dasjenige von Gräger für grössere Mengen zu umständlich ist, auch die von Robinson (Jacobson, Chem.-techn. Rep. 1870. **1.** 88) empfohlene Fällung mit $C_2Na_2O_4$ für AgCN nicht besonders geeignet ist, wird die Fällung von Ag_2SO_4, Glühen und Ueberführen desselben in $AgNO_3$ empfohlen (v. Bibra, J. pr. [2] **14.** 185). Lainer (D. **276.** 521) empfiehlt die Reduktion von Ag durch $(NH_3.OH)_2SO_4$, auch $NH_2(OH).HCl$ (M. **12.** 639); gefälltes AgCl, rasch mit etwas KOH und dem Salz aufgekocht, wird quantitativ zu Ag, organische Säuren sind ohne Einfluss. Aus AgSCN-Rückständen wird durch Kochen mit dem drei- bis fünffachen Vol. konz. HCl unter Zusatz von HNO_3 AgCl gewonnen und wie gewöhnlich weiter verarbeitet, oder der trockene Rückstand mit PbO oder Pb_3O_4 geschmolzen, das Ag-haltige Pb abgetrieben (v. Jüptner, Ch. C. **1880.** 572).

Eigenschaften. Natürliches, ebenso künstlich dargestelltes Ag kryst. regulär; Krystallformen bei Dauber (A. **78.** 68), Hausmann (J. **1850.** 26), Hiller (A. **85.** 253), vom Rath (Z. Kryst. **12.** 545); die Formen des galvanisch abgeschiedenen Ag sind abhängig von der Stromintensität, Konzentration der Lsgn., der Dichtigkeit des Stromes in einzelnen Punkten (Kirmis, P. A. **158.** 121); gewalztes Ag ist nicht krystallin., wird es aber beim Erhitzen bis zur Rothglut (Kalischer, B. **1882.** 702); das durch Reduktion von AgCl mit H bei T. weit unter dem S. des Ag entstehende haar-, fadenförmige, moosartige Ag ist krystallin., der Vorgang wird Crystallization by thermoreduction genannt (Liversidge, Ch. N. **35.** 68); die gleichen bei der Zersetzung von Ag_2S mit H oder Wasserdampf auftretenden, fadenförmigen Gebilde (Bischoff, P. A. **60.** 287; Gurlt, Pyrog. künstl. Miner. Freiberg **1857.** 10; von Leonhardt, Hüttenerzeugnisse. Stuttgart **1858.** 368; Patera; Hutchings, Ch. N. 35. 117, 186; Readwin l. c. 144, 186, 195; Collins l. c. 154; Margottet, C. r. **85.** 1142; Opificius, Ch. Z. **12.** 649; Winkler l. c. 721) sind nach Margottet (l. c.) ohne Spur von Kryst., völlig gleich dem natürlichen, fadenförmigen Ag amorph; das aus Halogenverbindungen galvanisch oder durch Metalle abgeschiedene Ag ist pulverig-körnig, porös; durch Zu-

sammenschmelzen von 5 bis 10% Ag-Feilspähnen mit Ag_2S im CO-Strome und Erstarren der Masse entstehen Auswüchse von kryst. Ag, das im flüss. Ag_2S gelöst war (Hampe, Ch. Z. **17.** 1693); das aus Lsgn. durch $FeSO_4$ gefällte Ag ist pulverig, mitunter krystallinisch, durch Reduktion mit organischen Substanzen dargestelltes Ag ist pulverig, mitunter auch ein glänzender Spiegel, der unter dem Mikroskop krystallin. Struktur zeigt (Vogel, A. B. **1862.** 289). Farbe des Metalles in Stücken weiss, lichter als alle anderen Metalle, die Farbe des dest. blendend weiss (Christomanos, Z. **1869.** 310), des aus AgCl mit Zn oder Fe gefällten matt, dunkelgrau. Das mit Zucker gefällte, violette Ag wird bei 300 bis 350° unter Erglühen weiss (Stas l. c.). Das mit $(NH_4)_2SO_3$ gefällte, fast weisse, pulverförmige Ag hat nicht über 0,0025 mm Durchmesser des Kornes (Millon und Commaille, C. r. **56.** 309); galvanisch gefälltes, graues oder schwarzes, pulverförmiges, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Ag wird durch Zusammendrücken glänzend-weiss, durch verd. Säuren auch von selbst, ohne Formveränderung grau. In ganz dünner Schicht ist Ag für Licht durchlässig mit bläulicher Farbe (Foucault, C. r. **63.** 413); versilbertes Glas mit tiefblauer Farbe (Bothe, J. pr. **92.** 191); in dünner Schicht mit bläulichgrüner, in etwas dickerer mit gelber bis gelbbrauner Farbe (Christomanos l. c.); die entsprechenden Ueberzüge werden erhalten durch Eintauchen einer über 70° erw. Glasröhre in eine 60 bis 70° warme Lsg. von Ag in KCN (Christomanos); Ag lässt in feinpulveriger Form das Licht mit violetter Farbe durch. Ueber die Absorptionsspectra von dünnen, auf Quarz niedergeschlagenen Ag-Schichten vergl. Liveing und Dewar (Ch. N. **47.** 121); über Reflexion des Lichtes von auf Glas niedergeschlagenem Ag Conroy (Proc. R. Soc. **37.** 36). Refraktionsäq. = 12,62 (Kanonnikow, B. **1884.** 157).

SG. von geschmolzenem Ag 10,4282 (Karsten), 10,472 (Brisson), 10,481 (Fahrenheit), 10,424 bis 10,511 bei 13° im Vakuum auf H_2O von 0° bezogen (Holzmann), 10,53 (Rose); von gehämmertem Ag 10,50 (Musschenbroeck), 10,51 (Brisson); von dest. Ag 10,575 (Christomanos l. c.); von unter dem Prägstock zusammengedrücktem 10,57 (Rose); von durch $FeSO_4$ aus $AgNO_3$ gefälltem 10,56 bis 10,62 (Rose); flüss. Ag hat SG. 9,4612 gegen 10,57 für festes (Roberts, Proc. R. Soc. **23.** 349, 481); mit dem Onkosimeter bestimmt für flüss. 9,51, für festes 10,57 (Roberts und Wrightson, P. A. [2] Beibl. **5.** 817). Nach Dumas (C. r. **86.** 65) zeigt längere Zeit auf 400 bis 500° erh. Ag nach Abgabe des in ihm enthaltenen O SG. 10,512, somit ein höheres SG., als gewöhnlich angenommen wird; der angeblich gefundene O-Gehalt konnte nicht bestätigt werden durch van der Plaats (R. **5.** 212), Brauner (Bl. de l'acad. de Belg. [3] **18.** 81), Stas (l. c. 23). Härte 2,5 bis 3; dest. Ag ist weicher als legirtes (Christomanos). Elastisch, sehr dehnbar, zu Platten von 0,00001 Zoll Dicke streckbar; 400 Fuss dünnster Ag-Draht wiegen 1 Gran = 0,076 g. Festigkeit grösser als die des Cu, kleiner als die des Pd (Baudrimont, A. ch. [3] **30.** 304); ein Gehalt an Se, aus Se-haltiger H_2SO_4 stammend, beeinträchtigt die Eigenschaften sehr wesentlich (Debray, C. r. **82.** 1156); bei 0,1% ist Ag nicht mehr verwendbar (Rössler und Debray, Fr. **1877.** 363); Bi-haltiges, durch Absaigern aus Bi-haltigem Cu und Cupellation mit Pb erhaltenes Ag ist brüchig, für Münzzwecke

unbrauchbar (Gowland und Koga, Soc. **51.** 410). Ueber Brüchigkeit der Ag-Gefässe vom Hildesheimer Funde, die 94,00 Ag, 2,70 Au und 3,26 Cu; 98,20 Ag, Spur Au und 1,56 Cu, auch 94,78 Ag, 3,18 Au und 1,92 Cu enthielten, vergl. Schertel (J. pr. [2] **3.** 317); über die Brüchigkeit der Ag-Gefässe von Dali auf Cypern, die nicht unter 1500 Jahre alt, zwischen den Fingern zerreiblich waren und die zur Erklärung dieser Eigenschaft angenommene molekulare Umlagerung vergl. Church (Ch. N. **23.** 243, 253), auch Warrington (Mem. Ch. Soc. **2.** 47). Ag besitzt einen hellen Klang.

Die Kapillaritätskonstante für Ag in fester Form nach $f = \alpha . 2r\pi + \beta r^2\pi$, worin f die Festigkeit in Grammen für Drähte von r in Millimetern bedeutet, ist $\alpha = 2388$ g für hart gezogenes Ag, 478 g für ausgeglühtes; für geschmolzenes Ag ist nach $P = \alpha . 2r\pi$, in der P das Gewicht der grössten Menge geschmolzenen Ag, das ein Draht von $2r\pi$ zu tragen vermag, bedeutet, $\alpha = 40{,}94$ mg (Quincke, P. A. **134.** 356; auch l. c. **138.** 141). Ag ist schweissbar wie Pt (Fournet, A. ch. **75.** 435). Der lineare Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem Ag bei $40^0 = 0{,}00001921$, der Zuwachs desselben für 1^0 in Hundertmilliontel $= 1{,}47$, die Verlängerung der Längeneinheit für 0 bis $100^0 = 0{,}001936$ (Fizeau, C. r. **68.** 1125). Die Ausdehnungswärme $\lambda = \frac{\delta \varsigma \alpha}{\beta}$, wobei $\alpha = 0{,}0001401$, $\beta = 0{,}0000573$, $\delta = 10{,}301$, $\varsigma = 0{,}0577$, $\lambda = 2{,}378$ (Buff, P. A. **145.** 626). Die spez. Wärme, mit dem Eiskalorimeter bestimmt, $= 0{,}0559$ (Bunsen, P. A. **141.** 1), $= 0{,}0570$ (Regnault); mit einem dem Regnault'schen Apparate ähnlichen bestimmt $= 0{,}056$ (Humpidge, Proc. R. Soc. **35.** 137; vergl. auch Kopp); zwischen 0 und $907^0 = 0{,}0578 + 0{,}0000088\,t + 0{,}000000018\,t^2$, zwischen 907 und $1100^0 = 0{,}0748$; für festes und flüss. Ag fast gleich, da $\gamma_{100} = 0{,}0748$, $\gamma_{800} = 0{,}076$ (Pionchon, C. r. **103.** 1122). Die Leitungsfähigkeit für Wärme wird $= 100$ gesetzt (Peloni, P. A. [2] Beibl. **7.** 34). S. kalorimetrisch bestimmt 954^0 (Violle, C. r. **89.** 702), 916 und 960^0 (Becquerel, C. r. **55.** 826), 960^0 (Ledebur, P. A. [2] Beibl. **5.** 650), 999^0 (Prinsep), 1000^0 (Pouillet), 1034^0 (Guyton-Morveau), 1040^0 (Riemsdyk, Ch. N. **20.** 32), 1223^0 (Daniell).

Die Schmelzwärme bestimmte Ledebur (P. A. [2] Beibl. **5.** 650) zu 77 cal., Pionchon (A. ch. [6] **11.** 100) gibt 21,07 cal. an. Ueber Reflexion von polarisirten Wärmestrahlen vergl. Desains (C. r. **74.** 1102, 1185); über das Verhalten verschiedener Wärmefarben bei der Reflexion polarisirter Wärmestrahlen Knoblauch (P. A. [2] **2.** 654). Geschmolzenes Ag verflüchtigt sich bei T. weit über dem S. nicht (Gay-Lussac), zeigt die Erscheinung der Strahlung; von Tn. höher als S. herab bis zur beginnenden und vollständigen Erstarrung nimmt die Gesammtstrahlung ab, steigt dann in Folge von Ueberschmelzung, bleibt während des Erstarrens konstant, steigt nochmals und fällt zuletzt wieder (Violle, C. r. **94.** 1033). Ueber die Menge des von geschmolzenem Ag ausgegebenen, polarisirten Lichtes vergl. Violle (C. r. **104.** 111), über die Intensität desselben Violle (C. r. **105.** 163). Bei beginnender Weissglut, wenn nicht ganz mit Kohlenstaub bedeckt (Lampadius, J. pr. **16.** 204), noch rascher durch die von 600 Bunsen'schen Elementen hervorgebrachte T.-Erhöhung (Despretz, C. r. **48.** 362)

flüchtig; kocht im Knallgasgebläse, ist bei vorherrschendem O als Ag_2O-Dampf flüchtig (Deville und Debray, A. ch. [3] **56.** 385); 50 g Ag können so in 10 bis 15 Min. dest. werden (Stas l. c.). Farbe des Dampfes blassblau, auch purpurn, vielleicht durch Sr aus dem Dest.-Apparate bedingt; der blassblaue, in der Luft sich verbreitende Dampf trübt diese, verleiht ihr einen metallischen Geschmack; hinterlässt da, wo er durchgegangen, einen blass- oder dunkelgelben Beschlag; grünliche Färbung des Dampfes und Absatz eines braunen Beschlages deuten auf einen Cu-Gehalt (Stas l. c.). Bei der Dest. von Cu-haltigem Ag geht ein Theil des Cu mit über, der Rest bleibt wesentlich als CuO zurück (Christomanos l. c.). Ueber Flüchtigkeit des Ag vergl. auch Napier (Soc. **11.** 168), Makins (l. c. **13.** 97), Elsner (Chem.-techn. Mitth. **1857/58.** 36).

Ueber das Spectrum des Ag-Dampfes vergl. Ciamician (A. W. **76.** 2. Abth. 499); über das ultrarothe Spectrum mit zwei intensiven Linien 772 und 829 Becquerel (C. r. **96.** 1215; **99.** 374), über das ultraviolette Hartley (Soc. **41.** 84); über Umkehr des Spectrums für die grünen Linien $\lambda = 546$ und 521, die violette $\lambda = 424$ Cornu (C. r. **73.** 332).

Die Leitungsfähigkeit für Elektricität bei $18^0 = 100$ (Poloni, P. A. [2] Beibl. **7.** 34); reiner Ag-Draht von 1 mm Durchmesser hat bei 0^0 für 1 km Länge einen Widerstand $= 19{,}37$ Ohm; für reines $Ag = 100$, ist der einer Legirung von gleichen Theilen Ag und $Cu = 86{,}65$ (Weiller, D. **253.** 134); in Röhren eingeschlossenes, pulverförmiges Ag zeigt mit abnehmender Dichtigkeit wachsenden Widerstand, gröberes Pulver grösseren als feineres; im Mittel ist derselbe der 7,6-Potenz der Dichtigkeit umgekehrt proportional (Auerbach, P. A. [2] **28.** 604); leitet bis zu einer gewissen Dichtigkeit gar nicht, dann aber sofort mit endlicher Leitungsfähigkeit (Calzecchi-Onesti, P. A. [2] Beibl. **10.** 772). Ueber die elektromotorische Kraft vergl. Gore (Proc. R. Soc. **30.** 32) und Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] **19.** 1, 102, 197); über galvanische Polarisation Pirani (P. A. [2] **21.** 64), Streintz (A. W. **86.** 2. Abth. 216; P. A. [2] **32.** 116). Das elektrochemische Aeq., d. i. die in einer Sekunde durch die Stromeinheit niedergeschlagene Menge ist im Mittel 0,0011363, mit Abweichungen von höchstens $^1/_{80}$ % (Kohlrausch, P. A. **149.** 170); die binnen einer Stunde durch einen Strom von 1 Ampère gefällte Menge $= 4{,}0246$, somit das elektrochemische Aeq. $= 0{,}00111794$ (Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Proc. R. Soc. **36.** 448; **37.** 142); nach neueren Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch (Sitz.-Ber. phys.-med. Ges. zu Würzburg **1884**; J. **1884.** 1696) sind die betreffenden Zahlen 4,02588 resp. 0,0011183 (vergl. auch P. A. [2] **27.** 1).

Atomgewicht 107,928 (Marignac); aus der Synthese von AgCl und $AgClO_3$ 107,937, von AgBr und $AgBrO_3$ 107,921, von AgJ und der Analyse von $AgJO_3$ 107,928; aus Ag_2S und Ag_2SO_4 107,920, Mittel aller Zahlen 107,929 (Stas l. c.). Dumas (C. r. **86.** 65) hält die Bestimmungen von Stas für nicht ganz genau, da Ag stets O enthält, den es im Vakuum, auch ohne zu schmelzen, abgibt; statt 1000 g werden nur 999,751 bis 999,918 g Ag, Rest O gefunden; über Rechtfertigung

der Zahlen von Stas vergl. L. Meyer und Seubert (B. **1885**. 1089), Brauner (Bl. de l'acad. de Belg. [3] **28**. 81) und Stas (l. c. 23), Clarke (Phil. Mag. [5] **12**. 101) findet durch Neuberechnung der Bestimmungen für H = 1 Ag = 107,675; für O = 16 Ag = 107,023. At.-Vol. 9,59 (Donath und Mayrhofer, B. **1883**. 1588). Der Durchmesser der Mol. nach $d = \sqrt{\frac{960400}{v}} - 44$, worin v die Geschwindigkeit im molekularen Leitungsvermögen bedeutet, ergibt für 0,5 Ag_2 = 129 in 10^{-9} cm (Jäger, M. **8**. 498).

Die Werthigkeit wird gewöhnlich = 1 gesetzt; wegen des Isomorphismus der Ag- und Cu_2O-Verbindungen (Wislicenus, B. **1871**. 63), wegen der Aehnlichkeit der Ag-Verbindungen mit denen des Cu_2O und Hg_2O (Traube, B. **1886**. 1117) auch = 2 angenommen.

Durch Elektrolyse wird Ag quantitativ abgeschieden (Luckow, Fr. **1880**. 1; auch Schucht, Ch. C. **1880**. 374); die Abscheidung erfolgt sowohl aus neutraler, wie aus HNO_3-haltiger Lsg. (Fresenius und Bergmann, Fr. **1880**. 324). H reduzirt aus Salzen kein Ag; die vermeintliche Wirkung desselben ist auf Spuren von PH_3, AsH_3, SbH_3, SiH_4 zurückzuführen (Renault, C. r. **76**. 384); aus Ag_2O mit H reduzirtes Ag absorbirt 0,907 bis 0,938 Vol. H (Graham, Phil. Mag. [4] **32**. 503); es findet keine Absorption statt (Neumann und Streintz, M. **12**. 642). O wird von schmelzendem Ag aus der Luft, auch aus einer Decke von KNO_3 aufgenommen und entweicht beim Erstarren; erstarrt die Oberfläche zuerst, so werden Kügelchen oder Auswüchse von Ag herausgetrieben: das sogen. Spratzen; aufgestreutes Kohlenpulver entzieht den O, solches Ag spratzt nicht (Lucas, A. ch. **12**. 402); 8 g Ag geben 7,8 ccm O (Chevillot, A. ch. **13**. 299); beim Eintropfen von an der Luft geschmolzenem Ag in H_2O entwickelt jeder Tropfen grosse Blasen von O; wenig Cu enthaltendes Ag absorbirt weniger O, bei einem Cu-Gehalte von 5% findet keine Absorption statt (Chevillot l. c.); ebenso wirken Pb und Au (Gay-Lussac, A. ch. **45**. 221). Ueber Verhalten von Ag und Au enthaltenden Legirungen vergl. Levol (A. ch. [3] **15**. 55). Unter NaCl geschmolzenes Ag spratzt nicht, beim Daraufwerfen von KNO_3, $NaNO_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ auf die NaCl-Schicht tritt das Spratzen ein (Rose, P. A. **68**. 283). Aus Ag_2O reduzirtes Ag absorbirt 6,15 bis 7,47 Vol. O, Blattsilber beim Glühen an der Luft 1,37 Vol. O neben 0,20 Vol. N und 0,04 Vol. CO_2 (Graham l. c.). Der Nachweis von O im geschmolzenen Ag gelingt nicht (van der Plaats, R. **5**. 212; Brauner l. c.; Stas l. c.; vergl. auch bei SG. und AG.). Bei T. des siedenden Cd lässt Ag O durch; bei 1 mm Wandstärke gehen durch ein Rohr von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge in 1 Stunde 6,1 ccm O durch, somit pro Stunde und Quadratmeter 1700 ccm, bei der halben Wandstärke 3330 ccm, bei Anwendung von Luft statt O geht fast nur O mit einer Spur von N durch; die Menge ist für 1 mm Wandstärke pro Stunde und Quadratmeter 890 ccm, bei halber Wandstärke 1640 ccm (Troost, C. r. **98**. 1427). Durch nascirenden O, wie solcher durch mehrere Bunsen'sche Elemente aus mit H_2SO_4 angesäuertem H_2O an einer Ag-Platte als +Pol entwickelt wird, überzieht es sich mit einer Kruste von schwarzem, amorphem Ag_2O_2; in HNO_3-haltigem H_2O entsteht Ag_2O, in $K_2Cr_2O_7$-haltigem H_2O

Ag_2CrO_4, kein Ag_2O_2; in $K_4Fe(CN)_6$-haltigem $Ag_4Fe(CN)_6$ (Wöhler, A. 146. 263, 375). Ag ist direkt oxydirbar; nach mehrstündigem Verweilen in dest. H_2O nicht mehr amalgamirbar, wird es mit Hg wieder verbindungsfähig durch Eintauchen in Brunnen- oder Regenwasser, Essigsäure, Lsg. von $FeSO_4$, durch Erhitzen auf 250°; NaCl-Lsg. nimmt durch solches Ag alkalische Reaktion an (Skey, Ch. N. 35. 203). O_3, wenn feucht, bildet Ag_2O_2; trockenes wirkt nicht ein (Volta, G. 9. 521); in H_2S-freier Atm. angeblich das einzige sichere Reagens auf O_3 (Schöne, B. 1880. 1503). H_2O wird von porösem, durch Reduktion von AgCl mit Zn dargestelltem Ag absorbirt; von den aufgenommenen 80% werden beim Trocknen bei 100° nach drei Stunden noch 15%, nach fünf Stunden 10%, nach zwölf Stunden 7% zurückgehalten; bei 210° wird das ursprüngliche Trockengewicht wieder erhalten (Vogel, N. Rep. Pharm. 23. 263). H_2O_2 soll wie Ag_2O auch Ag in Ag_4O_3 überführen (Berthelot, Bl. [2] 34. 135). Gegen Cl und Br ist Ag ziemlich indifferent; es findet nur sehr langsame Einwirkung von trockenem Cl statt (Cowper, Soc. 43. 153); mit J verbindet es sich in der Wärme. Aus den Halogenwasserstoffverbindungen verdrängt es die Halogene unabhängig von der bei der Reaktion entwickelten Wärme im Verhältnisse der AG. (Potilitzin, Bl. [2] 34. 223). Ueber die Details im Verhalten siehe bei AgCl, AgBr, AgJ (Potilitzin, B. 1881. 2044). HCl-Gas, auch konz. Lsg., bei Luftzutritt bildet bemerkenswerthe Mengen von AgCl (Berthelot, C. r. 91. 871); HCl löst durch Reduktion von $AgNO_3$ mit Milchzucker in alkalischer Lsg. abgeschiedenes Ag nicht (Carey Lea, Sill. [3] 44. 444); wasserfreier HCl greift weder Ag, noch Ag-Cu-Legirungen an, Salzsäure wirkt auf reines Ag nicht, schwärzt aber Ag-Cu-Legirungen (Cohen und Hefford, Ch. Soc. Ind. 12. 123); in KJ-Lsg. bedeckt es sich bei Luftzutritt oberflächlich mit kryst. AgJ; in sehr konz. Lsg. entsteht $AgJ.KJ + 0,5H_2O$ (Ditte, C. r. 93. 415). S verbindet sich damit in höherer T., ebenso wird H_2S zersetzt; absolut trockener H_2S wird bei gewöhnlicher T. nicht zersetzt (Cabell, Ch. N. 50. 208). $(NH_4)_2S$ färbt anfangs bleigrau, nach sechs Wochen entsteht eine leicht ablösbare, krystallin. Kruste von Ag_2S (Priwoznik, A. 164. 46). Die Schwärzung von Ag an der Luft kann wegen der geringen Mengen des in der Luft sich findenden H_2S nicht auf die Wirkung dieses Gases zurückgeführt werden, sie rührt vielmehr von der gleichzeitigen Einwirkung der viel reichlicher vorhandenen SO_2 und des Russes her (Cohen und Hefford l. c.); verd. H_2SO_4 löst schon in der Kälte geringe Mengen von feinvertheiltem Ag (Carey Lea l. c.). NH_3 löst feinvertheiltes Ag nur bei Luftzutritt, nicht bei Abschluss derselben (Carey Lea l. c.); verd. HNO_3 löst in der Kälte nur Spuren von Ag (Carey Lea l. c.). P-Dampf wird bei T. etwas unter dem S. aufgenommen, beim Abkühlen wieder abgegeben (Hautefeuille und Perrey, C. r. 98. 1370); aus Lsgn. fällt P metallisches Ag (Oppenheim, B. 1872. 979). PCl_5 reagirt nach $2Ag + PCl_5 = 2AgCl + PCl_3$ (Goldschmidt, Ch. C. 1881. 489). $POCl_3$ gibt bei 250° PCl_3, $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, AgCl, Ag_3PO_4 und $Ag_4P_2O_7$ (Reinitzer und Goldschmidt, A. W. 81. 2. Abth. 820). KOH entzieht durch 10 Minuten dauerndes Schmelzen bei Luftzutritt einem Ag-Tiegel unter Tiefschwarzfärbung der Schmelze nicht unbeträchtliche Mengen von Ag, in einer Atm. von H ist der Verlust viel

kleiner, 0,0010 in H gegen 0,0108 in Luft, die Schmelze ist schmutzig weiss; von NaOH wird Ag viel weniger angegriffen, der Verlust durch 10 Minuten dauerndes Schmelzen bei Luftzutritt = 0,0041, durch 15 Minuten im H-Strome nur 0,0001 (Dittmar und Prentice, Ch. Soc. Ind. 12. 248). Durch Cu gefälltes Ag enthält, wenn die Lsg. lufthaltig war, stets Cu; war die Luft durch CO_2 verdrängt, ist der Cu-Gehalt äusserst gering (Tribe, Ch. N. 26. 135). $CuCl_2$-Lsg. wird durch feinvertheiltes Ag leicht unter Bildung von purpurfarbenem Photochlorid reduzirt, $Cu(NO_3)_2$-Lsg. wird nicht reduzirt; metallisches Hg reduzirt $AgNO_3$-Lsg. sofort, aus $HgCl_2$-Lsg. wird durch metallisches Ag Hg_2Cl_2 neben AgCl abgeschieden (Carey Lea l. c.). $FeSO_4$ oder $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ reduziren $AgNO_3$-Lsg. unter Bildung von $Fe_2(SO_4)_3$, umgekehrt wird $Fe_2(SO_4)_3$ in neutraler Lsg. durch metallisches Ag reduzirt, $Fe_2K_2(SO_4)_4$ löst pulverförmiges Ag schon in der Kälte leicht, die Reaktion ist jedoch durch die Wirkung des entstehenden FeO-Salzes auf das sich bildende Ag-Salz begrenzt; beim Eintragen von Ag_2O in Lsg. von $FeSO_4$, bis kein Ag_2O sich mehr löst, fällt alles Fe als schwarzer Niederschlag, der nach Rose angeblich $Ag_4O.2FeO.Fe_2O_3$ ist; $KMnO_4$ wird durch metallisches Ag langsam reduzirt (Carey Lea l. c.). Durch viele organische Substanzen ist aus Lsgn. der Salze metallisches Ag fällbar; siehe bei Darstellung; durch Bittermandelöl in der Wärme wird Ag als Spiegel gefällt (Lenoble, J. Ph. Ch. [5] 21. 343). Essigsäure löst feinvertheiltes Ag nicht (Carey Lea l. c.).

Nachweis siehe bei Ag_2O.

Anwendung. Als reines Ag für chemische Geräthschaften, Schalen und Tiegel; mit Cu legirt für Gebrauchs- und Schmuckgegenstände, Münzen; in Drahtform zur Herstellung von Tressen, Borten u. s. w.; in Form von Salzen siehe diese.

Allotropes Silber. Unter diesem Namen beschrieb Carey Lea (Am. 1889. 37, 476) anfänglich drei Modifikationen von Ag, die erhalten wurden: a) durch Versetzen von 200 ccm einer 10%igen Lsg. von $AgNO_3$ unter Umrühren mit einer Mischung von 200 ccm 30%iger Lsg. von $FeSO_4$, 280 ccm 40%iger Lsg. von Natriumcitrat und 50 ccm 10%iger Lsg. von Na_2CO_3 als schön lila gefärbter Niederschlag, der beim Auswaschen mit Ammoniumcitrat tiefblau, beim Trocknen metallisch blaugrün wird; in H_2O mit tiefrother Farbe vollständig lösl. verliert es seine Löslichkeit durch Zusatz einer 5 bis 10% eines Salzes enthaltenden Lsg., enthält im Mittel 97,23% Ag, keinen H und O, 2 bis 3% Citronensäure und Fe_2O_3. — b) Auf Zusatz von Alkalisulfat, Nitrat oder Citrat zur Lsg. von a) als blauer oder blauschwarzer, auf Zusatz der Sulfate des Mg, Cu, Fe, Ni als purpurbrauner Niederschlag, der durch K_2SO_4, Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7$ mit rother, auch gelbrother Farbe in Lsg. geht, die von der Lsg. von a) ganz verschieden ist; Gehalt an Ag im Mittel 97,17%. — c) Durch Zufügen einer frisch bereiteten Mischung von 107 ccm 30%iger Lsg. von $FeSO_4$, 200 ccm 20%iger Lsg. von $C_4H_4(KNa)O_6$ und 800 ccm H_2O unter Umrühren zu einer Mischung von 200 ccm 10%iger Lsg. von $AgNO_3$, 200 ccm 20%iger Lsg. von $C_4H_4(KNa)O_6$ und 800 ccm H_2O als zuerst glänzend röthliches, dann

blauschwarz werdendes Pulver; beim Trocknen goldfarben, sehr beständig; Ag-Gehalt im Mittel 97,81%. Die Modifikation a verliert beim Versuche, sie zu reinigen, ihre wesentlichen Eigenschaften und ist dann reines Ag; in der blauen wässerigen Lsg. enthält sie weder Citronensäure noch Alkali, muss demnach wirklich in H_2O lösl. Ag oder eine Ag-Verbindung mit einer ganz neutralen, aus der Citronensäure entstandenen Substanz sein (Carey Lea, Am. **1889**. 38, 47); die Modifikationen b und c erleiden am Lichte, auch durch Erwärmen auf 100° oberflächliche Farbenveränderungen, ihre Stabilität ist je nach Umständen eine sehr verschiedene; sie sind überraschend zerbrechlich, leicht in ein feines Pulver zu zerreiben. SG. von c in blauer Form 9,58, von goldfarbenem 8,51 gegen 10,62 für gewöhnliches Ag (Am. **38**. 47). Diese beiden Modifikationen sind sehr beständig; die goldfarbene Modifikation c geht jedoch leicht in gewöhnliches Ag über; wird durch Erhitzen zähe, entwickelt in der blauen, wie goldfarbenen Form aus H_2O O; Sulfide, H_3PO_3, $KMnO_4$, $K_6Fe_2(CN)_{12}$, die auf gewöhnliches Ag nicht wirken, bilden auf der Oberfläche derselben Häutchen mit prachtvollen Interferenzerscheinungen; feuchtes Ag c trocknet auf Papier gestrichen mit glänzender, metallischer Oberfläche an, darauf gelegtes J ruft ein System gefärbter Ringe hervor (Am. 38. 241). Goldfarbenes Ag nach c geht mit HCl zum Theil in AgCl, zum Theil in gewöhnliches Ag, das damit kein AgCl gibt, über; konz. HCl verwandelt fast momentan in graues Ag ohne Bildung von AgCl; Chloride, selbst in sehr verd. Lsg., führen es in gewöhnliches Ag über; H_2SO_4 wirkt ebenso, löst dabei etwas Ag auf, HNO_3 verändert es nicht, löst aber etwas davon auf. Durch mässige Wärme erfolgt Umwandlung in gewöhnliches Ag; bei 100 bis 200° entsteht als ein Zwischenzustand hellgelbes, viel härteres Ag, das mit Fe_2Cl_6, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ keine Veränderungen zeigt, durch Druck nicht, wie das goldfarbene Ag. in gewöhnliches übergeht; am Lichte entsteht gleichen Falls diese hellgelbe Form, durch Elektricität gewöhnliches, weisses Ag; goldfarbenes Ag zeigt die durch Bildung dünner Häutchen hervorgerufenen Interferenzfarben mit allen disponiblen O, Cl oder S enthaltenden Flüss. (Phil. Mag. [5] 31. 238). Eine spätere Vorschrift von Carey Lea (Phil. Mag. [5] 31. 497), in der nur mehr von einer Modifikation, offenbar der zuerst als c bezeichneten, die Rede ist, bestimmt: 40 NaOH und 40 Dextrin werden in 2 l H_2O gelöst und allmählich die Lsg. von 28 $AgNO_3$ in wenig H_2O zugefügt, wobei der anfangs entstehende Niederschlag schnell gelöst wird; die 1% Ag enthaltende Lsg. ist völlig schwarz, beim Verdünnen roth, bei noch stärkerem Verdünnen gelblich; Mineralsäuren fällen aus ihr alles, Essigsäure nur einen Theil des Ag; anfänglich unlösl., geht es beim Waschen auf dem Filter allmählich durch und setzt sich aus dem trüben Filtr. beim Stehen ab; die Flüss. bleibt von einer sehr geringen Menge gelöstem Ag roth gefärbt; Na_2HPO_4 fällt die schwarze Lsg. schon in geringsten Mengen; das Ag wird bei langem Auswaschen lösl.; Farbe und Eigenschaften des allotropen Ag ändern sich mit kleinen Abweichungen in den Versuchsbedingungen. Ganz rein konnte es so nicht erhalten werden; gefunden zwischen 92,86 und 96,64% (!). Statt Dextrin kann auch Tannin benutzt werden. Bei der Darstellung mit Dextrin werden (Phil. Mag. [5] 32. 337) je nach Umständen blaues oder gelbes Ag, die in einander umgewandelt werden können, erhalten;

eine Lsg. von NaOH, Dextrin und $AgNO_3$ enthält beim Stehen ausfallendes, blaues Ag; beim Eingiessen von 100 ccm dieser Lsg. in 100 ccm H_2O und 3 ccm H_2SO_4 fällt blaues, in 100 ccm H_2O und 4 bis 6 ccm H_2SO_4 grünes bis gelbgrünes, in 100 ccm H_2O und 7,5 ccm H_2SO_4 gelbes Ag aus; aus Lsgn. von $FeSO_4$ und Seignettesalz und $AgNO_3$ und Seignettesalz fällt gelbes, bei Zusatz von NaOH blaues Ag; Säuren begünstigen die Bildung der gelben, Alkalien die der blauen Modifikation; Gegenwart von organischen Substanzen ist zur Bildung von allotropem Ag nicht unbedingt nöthig. Wird in Lsgn., aus denen allotropes Ag entsteht, die Bildung vor Beendigung der Reaktion durch Zusatz von HCl unterbrochen, so fällt ein Gemenge von AgCl und in kalter verd. HNO_3 lösl. Subchlorid; in den Subverbindungen ist wahrscheinlich allotropes Ag enthalten. Bezüglich der Natur des allotropen Ag vermuthet Carey Lea (Phil. Mag. [5] **31.** 320), dass es Ag in atomistischer Form ist, die hellgelbe Uebergangsform könnte molekulares, das gewöhnliche Ag polymerisirtes sein. Bestätigungen dieser sehr auffallenden Beobachtungen und theilweise Ergänzungen gibt Prange (R. **9.** 121), nach welchen die nach Carey Lea bereitete Lsg. durch Pergamentpapier nicht dialysirt, durch indifferente Körper, Quarz, Graphitpulver, wie andere kolloide Körper, auch durch Säuren, Basen, Salze gefällt wird; ein Kegel sehr intensiven Lichtes wird beim Durchgang durch die Lsg. nicht polarisirt; dieselbe absorbirt Licht sehr stark, ist bei 0,7 g Ag in 1 l Lsg. in einer Schicht von 1 cm Dicke undurchsichtig; die Einwirkung des Lichtes, T.-Erhöhung wie T.-Erniedrigung veranlassen Fällung; die konzentrirteste Lsg. enthält 4,75 g Ag pro 1 l, ausserdem Ferricitrat, ist dick wie Syrup, in der Farbe wie Br, schnell zersetzlich; bei der Lsg. von 1 g Ag in 2,179 l H_2O werden 250,98 cal., in 0,2258 l 126,73 cal. entwickelt; das mit $(NH_4)NO_3$ ausgeschiedene, sodann mit 90%igem Alk. gewaschene Präparat enthält 98,06% Ag. Nach Guntz (C. r. **113.** 72) wird durch einen Oxalatentwickler kurze Zeit belichtetes AgCl zu einer Art von allotropem Ag reduzirt; ebenso durch Kochen von AgCl mit H_2O im Dunkeln und nachherige Einwirkung des Oxalates. E. A. Schneider (B. **25.** 1164, 1281) bezeichnet allotropes Ag als Organosol resp. Hydrosol; es konnte (B. **24.** 3370) durch Dialyse nicht gereinigt werden. Beim Koaguliren mit HCl wird mit wachsenden Mengen von HCl auch eine wachsende Menge von AgCl gebildet; da hierbei weder H, noch O frei werden, so wird die Anwesenheit von Ag_4O vermuthet; nach späteren Versuchen (E. A. Schneider, B. **25.** 1440) wurde diese Vermuthung wieder aufgegeben, weil der bei der Fällung einer Lsg. von kolloidalem Ag mit HCl entstehende Niederschlag ausser Ag und Ag_4Cl_2 (?) auch AgCl enthält und die Bildung des letzteren nur unter Freiwerden von H möglich wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr wird H zum Theil vom Ag occludirt, zum Theil durch den in der Flüss. absorbirten O als H_2O gebunden; die Hauptmenge des H wird zur Reduktion des in der Flüss. vorhandenen Fe_2O_3 verbraucht, und wächst desshalb die Menge des gefällten AgCl mit der Menge des vorhandenen Fe_2O_3; der für die Occlusion durch Ag, Oxydation durch absorbirten O und für die Reduktion von Fe_2O_3 verbrauchte H entspricht der bei der Bilduug von AgCl aus Ag freiwerdenden Menge. Barns und E. A. Schneider (O. **8.** 278) halten die nach Carey Lea mit $FeSO_4$ und Natriumcitrat bereiteten Lsgn. von kolloidalem

Ag für Suspensionen äusserst kleiner Ag-Theilchen in H_2O; die Messung des elektrischen Leitungsvermögen solcher Lsgn. ist schwierig, weil es bisher unmöglich war, die Lsgn. frei von fremden, elektrolytisch leitenden Beimischungen zu erhalten. Durch Differentialversuche über die Leitungsfähigkeit von Flüss., in denen das Verhältniss von Ag zu den Verunreinigungen variirte, wurde gefunden, dass das Leitungsvermögen unabhängig vom Ag-Gehalte war, mit der Menge der Verunreinigungen jedoch zunahm; dass somit die Ag-Theilchen mechanisch schwebend im H_2O vertheilt sein müssen; wären dieselben als Mol. darin vorhanden, so müsste metallische Leitung nachweisbar sein, was weder für die Lsgn. noch für die durch Eintrocknen der Lsgn. entstehenden Ag-Spiegel zutrifft. Durch Untersuchung der Erscheinungen der Sedimentation unter Anwendung eines Koagulationsmittels konnte die Grösse der Ag-Theilchen in kolloidalen Lsgn. zu beiläufig der siebzigfachen Grösse eines H_2O-Mol. berechnet werden. Da auch das optische Verhalten, die optische Polarisation, das thermische Verhalten, die Diffusions- und Gefrierpunktsbeobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hinweisen, dass das kolloidale Ag nur äusserst fein vertheiltes gewöhnliches Ag ist, so liegt für die Annahme einer allotropen Modifikation von Ag kein zwingender Grund vor. Nach Oberbeck (P. A. [2] **46.** 265) zeigt das nach Carey Lea dargestellte goldgelbe, allotrope Ag fünf Monate nach seiner Darstellung eine Leitfähigkeit von 0,140 bis 0,242, das blaugrüne eine solche von 0,003 bis 0,046, wenn die des Hg gleich 1 gesetzt wird; die Leitungswiderstände nehmen von der Darstellung an stetig, zuerst schneller, später langsamer ab; die Dicke der auf Pappe aufgetragenen Schichten betrug 40 bis 90×10^{-5} mm; alle Wirkungen, die nach Carey Lea das allotrope Ag dem gewöhnlichen Ag ähnlicher machen, erhöhen die Leitfähigkeit und ist durch Aenderungen im Leitvermögen die Aenderung der Molekularstruktur schon nachweisbar, wenn äusserlich auch keinerlei Veränderung wahrnehmbar ist. Nach einer späteren Mittheilung Oberbeck's (P. A. [2] **1892.** 353) sind bezüglich des Leitvermögens zu unterscheiden: 1. der aus $AgNO_3$ und $FeSO_4$ und Seignettesalz spontan entstehende gold- oder kupferfarbene, auch glanzlose, graue bis braune Niederschlag; 2. der aus $AgNO_3$ mit $FeSO_4$ bei Gegenwart von $NaNO_3$ entstehende, in H_2O mit rother Farbe lösl. und daraus durch Neutralsalze fällbare hellblaue, olivengrüne, auch goldfarbene Niederschlag; 3. der aus $AgNO_3$ mit NaOH und Dextrin entstehende, in H_2O mit tiefdunkelrother Farbe lösl., durch H_2SO_4 oder HNO_3 fällbare glänzend gelbgrüne, blaugrüne, auch hellblaue Niederschlag; 4. der aus $AgNO_3$ mit Na_2CO_3 und Tannin entstehende hellblaue Niederschlag. Von diesen sind 1 und 2 leitend, 3 und 4 dagegen nicht; durch Druck gehen sämmtliche vier Arten in gewöhnliches, metallglänzendes, weisses Ag über. Erhöhung der T. veranlasst bei den auf Kartonpapier mit dem Pinsel aufgetragenen Streifen der Niederschläge Farbenwechsel, verändert in noch höherem Masse deren Leitvermögen; 1 und 2, die schon bei gewöhnlicher T. leiten, erlangen nach Erhöhung der T. ein höheres Leitvermögen, nach einigen Tagen wächst der Widerstand von neuem; bei 1 lässt sich der Widerstand viel mehr herabmindern als bei 2. Der Niederschlag 3 wird nach dem Erwärmen auf 60° wenig, nach dem Erwärmen auf 160°

etwas besser leitend; der Niederschlag 4 ändert auch durch Erwärmen sein Leitvermögen nicht, leitet überhaupt nicht. Belichtung setzt den Leitungswiderstand namentlich von 1 erheblich herab. Durch Eintauchen der Streifen in Säuren, Abspülen in H_2O und Trocknen derselben an der Luft wird der Widerstand um so mehr verringert, je konzentrirter die Säuren sind; am merklichsten ist diese Erscheinung bei 3; HCl, H_2SO_4 und HNO_3 verhalten sich in diesem Punkte ziemlich gleich. Salze, wie $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $NiSO_4$, verringern den Widerstand von 1, 2 und 3 nur wenig; Halogensalze wirken stark ein, diejenigen von Metallen mit nur einer Oxydationsstufe verhalten sich anders als die von Metallen mit zwei Oxydationsstufen; Streifen des Niederschlages 4 werden weder durch Säuren, noch durch Salzlsgn. leitend. Feuchtigkeit erhöht den Leitungswiderstand sehr stark, durch Trocknen geht derselbe auf seinen ursprünglichen Werth zurück. Biegen der Streifen in der Weise, dass das Ag auf der konvexen Seite liegt, erhöht den Widerstand in Folge der Entfernung der Mol. von einander; biegt man die Streifen dagegen so, dass das Ag auf der konkaven Seite sich befindet, so wird der Widerstand wegen Näherung der Mol. an einander vermindert. Die von Barus und E. A. Schneider (P. A. [2] **48.** 327) später mit kolloidalem Ag von grösserer Reinheit wiederholten Versuche bestätigen ihre oben mitgetheilten Resultate, die geringe nachweisbare Leitfähigkeit der Ag-Spiegel wird auf Rechnung der nicht ganz zu entfernenden Verunreinigungen sowie der beim Trocknen sich bildenden Spuren von normalem Ag gesetzt; gegenüber der Ansicht Oberbeck's werden im kolloidalen Ag nicht Komplexmoleküle, sondern Körperchen von gewöhnlichem Ag angenommen; vergl. diesbezüglich noch Oberbeck (P. A. [2] **48.** 745).

Da den Versuchen Oberbeck's (l. c.) zufolge amorphes Ag ein geringeres Leitvermögen als gewöhnliches besitzt und manche Ag-Spiegel mit der Zeit eine Verringerung ihres Leitungswiderstandes zeigen, so vermuthet Lüdtke (P. A. [2] **50.** 678) auch im Ag-Spiegel eine allotrope Modifikation. Der Leitungswiderstand eines frisch bereiteten Spiegels war 158 Ohm, nach 39 Tagen nur 14,7 Ohm; Spiegel nach Böttger und Petitjean dargestellt zeigen eine erhebliche Abnahme des Widerstandes, solche nach Liebig und Martin bereitet dagegen nicht; Wärme, Licht, Chemikalien, Druck vermehren die Leitfähigkeit von Spiegeln mit grossem Widerstand erheblich; besonders wirksam sind verd. Säuren, Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide; Ag-Salze sind auf allotropes Ag ohne Wirkung. Allotropes Spiegel-Ag ruft, wie andere allotrope Ag-Präparate, in verd. Säuren und den meisten Salzlsgn. eine elektromotorische Kraft hervor, die von 0,1 Volt nach 5 Minuten auf 0,075 Volt herabgeht; das allotrope Ag ist dabei der +Pol. Durch andere Mittel schon früher veränderte Spiegel geben Werthe von nahezu 0; in $AgNO_3$-Lsg. ist das allotrope Ag ebenfalls der +Pol, die elektromotorische Kraft = 0,007 bis 0,010 Volt; das Spiegel-Ag gleicht in seiner ursprünglichen Form durchaus dem festen kolloidalen Ag. Meldola (Ch. N. **64.** 283) hält (sehr richtig) die Existenz des allotropen Ag so lange für nicht bewiesen, bis es gelingt, dasselbe rein, d. i. mit 100% Ag-Gehalt darzustellen.

Silber und Sauerstoff.

Mit Sicherheit bekannt sind Ag_2O Silberoxyd, und Ag_2O_2 Silberhyperoxyd, zweifelhaft oder nicht existirend Ag_4O Silbersuboxyd, fraglich die Oxyde Ag_4O_3 und Ag_2O_3.

Silbersuboxyd.

Silberoxydul.

Ag_4O (?).

Bildung. Durch Reduktion von festen oder in NH_3 gelösten Ag_2O-Salzen mit H; besonders von kalter Lsg. von Ag_2CrO_4 in NH_3, von warmer Lsg. von Ag_2MoO_4 oder Ag_2WoO_4 (Wöhler, A. **114**. 119). Aus auf 90° erw. Lsg. von Ag_2MoO_4 fällt beim Einleiten von H ein schwarzer Niederschlag; unter dem Mikroskope sind darin Octaëder von metallischem, in NH_3 unlösl. Ag neben weissem, unverändertem, in NH_3 lösl. Salz kenntlich; gleiches Verhalten zeigen die beiden anderen Salze (Muthmann, B. **1887**. 983). Oxalsaures, citronensaures, mellithsaures Silberoxyd färben sich im H-Strome bei 100° gelb bis braun; aus Silberoxydcitrat wird eine dunkelweinrothe, wässerige Lsg. erhalten, die mit KOH einen schwarzen, nach dem Trocknen durch Druck Metallglanz zeigenden Niederschlag gibt; beim Erhitzen zerfällt dieser in Ag und O, mit Oxysäuren in Ag und Ag_2O-Salz, mit HCl gibt er ein graues Pulver, vielleicht Ag_4Cl_2 (Wöhler, A. **30**. 1). Die portweinrothe Lsg. scheint einen fein vertheilten Körper in Suspension zu enthalten, der Niederschlag ist ein Gemenge von Ag und Ag_2O (Newbury, Am. 8. 196; Bailey und Fowler, Soc. **51**. 416); das Citrat wird bei 108° bei Luftzutritt unter heftiger Reaktion zersetzt, die zurückbleibende, graue Masse nimmt beim Reiben im Achatmörser Metallglanz an, gibt mit H_2O keine rothe Lsg., in einem indifferenten Gase auf dem Wasserbade erh., bleibt das Citrat unverändert; beim Ueberleiten von H über auf 100° erh. Citrat tritt Zersetzung ein; NH_3 gibt die erwähnte rothe Lsg.; indifferente Salze, KNO_3, $NaNO_3$, fällen unter Entfärbung der Flüss. schwarzes, metallisches Ag; bei allmählichem Zusatz von KNO_3 geht die Farbe von Roth in Gelb und Grün über, schliesslich erfolgt ebenfalls Entfärbung; durch Zusatz von wenig NH_3 und sofortiges Verdünnen mit H_2O kann von vornherein eine grüne Lsg. erhalten werden, die sich mit Salzen wie die rothe Lsg. entfärbt; beiden Lsgn. wird durch Thierkohle die färbende Substanz entzogen; dieselbe dialysirt nicht; durch Dialyse gereinigte rothe Lsg. ist Monate lang haltbar. Aus mit Gummi vermischter Lsg. fällt Alk. die färbende Substanz zusammen mit Gummi; beim Frieren wird Ag ausgeschieden; das färbende Prinzip kann sonach keine Ag-Verbindung, sondern nur Ag in kolloidaler Form sein (Muthmann l. c.). — Aus der Lsg. von Ag_2O in NH_3 scheidet sich an der Luft ein graues, glänzendes, im durchfallenden Lichte lebhaft gelbes Pulver aus, das beim Erhitzen unter

Schmelzen in Ag und O zerfällt (Faraday, A. ch. 9. 106); es entsteht nur verändertes, überdies etwas Knallsilber enthaltendes Ag_2O (Bailey und Fowler l. c.). — Ag_4O entsteht ferner bei der Einwirkung von Wasserdämpfen auf Ag_4Fl_2 (siehe dieses) bei 180° (Guntz, C. r. **112**. 861). — Durch Reduktion von neutralen oder angesäuerten Lsgn. von $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 mit SO_2 entstehende rothe Lsgn. sollen Ag_2O und Ag_4O-Salz enthalten (von der Pfordten, B. **1885**. 1407). Bildet sich auch durch Reduktion mit H_3PO_3 (von der Pfordten l. c.); mit H_3PO_3 in neutraler oder wenig NH_3-haltiger Lsg. nach: $8AgNO_3 + 2H_3PO_3 + H_2O + 8NH_3 = Ag_4O + Ag_4P_2O_6$ (unterphosphorsaures) $+ 8NH_4NO_3$; zerfällt sehr rasch, wobei H_3PO_4 entsteht (Sänger, A. **232**. 14); die Reaktion verläuft je nach der Konzentration verschieden; in verd. Lsgn. tritt schön rothe Färbung mit Ausscheidung von wenig Niederschlag ein, bei grösserer Konzentration bildet sich etwas $AgNO_2$, weiterhin ein brauner bis schwarzer Niederschlag, der aus einem in NH_3 mit rother Farbe lösl. Körper und darin unlösl. Ag_4O besteht; durch Zusatz von NaOH gut dekantirbar und filtrirbar (von der Pfordten, B. **1887**. 1458). — Beim wiederholten Kochen von Ag_3AsO_3 mit konz. NaOH entsteht Ag_4O neben Ag nach: $2Ag_3AsO_3 = Ag_4O + Ag_2 + As_2O_5$; das schwarze Pulver gibt mit HCl AgCl und Ag; auch beim Erhitzen von Ag_3AsO_3 unter Schwarzfärbung und vorübergehender Bildung von Ag_4O nach: $4Ag_3AsO_3 = Ag_4O + Ag_2 + 2Ag_3AsO_4 + As_2O_3$ (Wöhler, A. **101**. 363). Die beim Einleiten von AsH_3 in verd. neutrale Lsg. von $AgNO_3$ vor der Abscheidung von metallischem Ag eintretende Gelbfärbung soll von in Lsg. befindlichem Ag_4O-Salz herrühren (Otto, A. P. [3] **21**. 583). — Aus $AgNO_3.2NH_3$ mit Sb_2O_3 (Bunsen); das so fällbare schwarze Pulver ist ein Gemenge variabler Mengen von Ag, Ag_2O und Sb, enthält vielleicht eine Verbindung von Ag und Sb (Pillitz, Fr. **27**. 496). — Aus $AgNO_3$ mit alkalischer Lsg. von $SnCl_2$ (Rose, P. A. **85**. 304); der schwarze Niederschlag enthält Ag und wasserhaltiges SnO_2 (Pillitz l. c.). — Aus Lsg. von $AgNO_3$ mit Cu_2O (Geuther); aus NH_3-haltiger Lsg. von Ag_2SO_4 oder $AgNO_3$ mit $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$ (Rose l. c.). — Ag_3PO_4 und Ag_3AsO_4 geben mit $FeSO_4$ ein Gemenge von Ag und Ag_4O (Wöhler l. c.). — Aus verd. Lsg. von weinsaurem Natron $C_4H_4Na_2O_6$ fällt $AgNO_3$ nicht sofort $C_4H_4Ag_2O_6$, sondern erst beim Ueberschreiten einer gewissen Grenze; wird vorher zur klaren Lsg. verd. Alkali gegeben, so fällt zuerst sich lösendes, braunes Ag_2O, bei weiterem Zusatze wird die Flüss. gelb, röthlich, dann tiefroth, und ein langsam sich absetzender, nicht filtrirbarer, mit reinem H_2O auch nicht dekantirbarer, schwarzer Niederschlag, der ein Ag_4O-Salz sein soll, scheidet sich ab, die überstehende Flüss. wird farblos; auf $2AgNO_3$ sind 3NaOH nöthig. Durch Zusatz von mehr NaOH wird der Körper leicht dekantirbar und filtrirbar, ist dann Ag_4O (von der Pfordten, B. **1887**. 1458). — Beim längeren Stehen einer mit Pepton versetzten Lsg. von $AgNO_3$ bildet sich eine tiefdunkle, portweinrothe Lsg., die beim Durchleiten von ozonisirter Luft wieder farblos wird; die rothe Lsg. kann somit nicht von gelöstem Ag herrühren (Drechsel, B. **1887**. 1455).

Eigenschaften. Graues, glänzendes (Faraday l. c.), schwarzes (Wöhler, Rose, Bunsen) Pulver; tiefschwarzer, amorpher, beim

Trocknen zersetzlicher Körper (von der Pfordten l. c.); in saurer Lsg. von $KMnO_4$ vollkommen als Ag_2O-Salz lösl., metallisches Ag ist angeblich darin unlösl. Das Verhältniss von Ag und O, aus der Ag-Bestimmung und der zur Oxydation benöthigten $KMnO_4$-Lsg. gefunden, ist 4:1,05 bis 1,07. In der Kälte und Wärme unlösl. in NH_3, Essigsäure; H_2O ist in der Kälte ohne Wirkung, zersetzt es aber in der Wärme: löst etwas mit grünlicher Farbe; HCl zersetzt es in AgCl und Ag (Wöhler, von der Pfordten), HFl löst etwas Ag, die Hauptmenge bleibt ungelöst, SO_2 verändert es nicht, verd. und konz. H_2SO_4 zersetzen es momentan, HNO_3 löst es leicht, H_3PO_4, ebenso alkalisches $SnCl_2$ sind ohne Wirkung, HCN zersetzt langsamer als H_2SO_4. Von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden zersetzen KCl, NaCl, NH_4Cl langsam, noch schwächer wirken $CaCl_2$, KBr, $(NH_4)_2CO_3$, $C_2H_3NaO_2$, ganz allmählich wirken KJ unter Bildung von AgJ und Na_2CO_3, ohne Wirkung sind die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden; $KMnO_4$ oxydirt es in neutraler Lsg., ohne dass Ag gelöst wird, Hg ist ohne Wirkung (von der Pfordten). Die nach von der Pfordten zur Unterscheidung von Ag und Ag_4O benutzte Oxydirbarkeit von Ag_4O bei Luftabschluss, während Ag nur bei Luftzutritt oxydirbar sein soll, ist nicht zutreffend, da Ag von $KMnO_4$ bei Luftzutritt, im Vakuum, auch in CO_2-Atm. glatt oxydirt wird (Friedheim, B. **1888.** 307); von der Pfordten (B. **1888.** 2288) nimmt sodann die Existenz eines Ag_4H_2O an.

Silberhydroxydul $Ag_4(OH)_2$. Blankes Ag-Blech geht in neutraler Lsg. von H_2O_2 unter Entwickelung von O als solches nach: $2Ag_2 + H_2O_2 = Ag_4(OH)_2$ in Lsg.; die Lsg. wird an der Luft braunroth, trübt sich durch ausgeschiedenes, feinvertheiltes Ag; nach dem Abdampfen löst H_2O das Hydrat unter Hinterlassung von krystallinischem, roth durchscheinendem Ag; die Lsg. wird von KOH schwarzbraun, durch HCl nach einiger Zeit als Ag + AgCl, durch H_2S nicht gefällt. Entsteht auch aus Ag_2O und H_2O_2 unter Entwickelung von O (Weltzien, A. **142.** 105).

Silberoxyd.

Ag_2O; MG. 231,28; 100 Thle. enthalten 93,10 Ag, 6,90 O.

Bildung. Ag oxydirt sich selbst nahe seinem Sied. weder in trockener, noch feuchter Luft, gibt bei der Dest. im Knallgasgebläse mit Ueberschuss von O einen gelben Beschlag von Ag_2O (vergl. bei Ag). Direkte Oxydation von Ag erfolgt im auf 300° erh. Glasrohre durch den aus $KMnO_4$ entwickelbaren O bei mehr als 15 Atm. Druck: die Menge des gebildeten Ag_2O wächst einige Tage lang; vollständige Oxydation gelingt nicht (Le Chatelier, Bl. [2] **48.** 342). Feinvertheiltes Ag nimmt im O-Strome bei der T. des erweichenden Glases O auf und gibt gelbes bis braunes Ag_2O-Silikat (Stas l. c.). Reines Ag einige Stunden in dest. H_2O eingetaucht, ist nicht mehr amalgamirbar; Regen- oder Brunnenwasser wirken nicht so; in dest. H_2O eingetauchtes Ag erhält die Amalgamirbarkeit wieder durch Eintauchen in Regen- oder Brunnenwasser, Essigsäure, Lsg. von $FeSO_4$, durch Erhitzen auf ca. 250°, somit muss oberflächliche Oxydation angenommen werden

(Skey, Ch. N. 35. 203). Wasserdampf wird durch Ag bei Weissglut zerlegt, das Ag zeigt durch Aufnahme (wohl Absorption) von O die Erscheinung des Spratzens (Regnault, A. ch. 62. 367). Eine Ag-Platte als +Pol in einer Lsg. von KNO_3, durch die der Strom von mehreren Bunsen'schen Elementen geht, gibt Ag_2O (Wöhler, A. **146**. 264). Ag wird von HNO_3 bei gewöhnlicher T., von H_2SO_4 in Siedehitze unter Bildung von SO_2 zu den entsprechenden Salzen gelöst; von schmelzenden Alkalien, auch Nitraten, bei Luftzutritt fast nicht oxydirt. In siedender Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ lösl. unter Bildung von Ag_2SO_4 und $FeSO_4$, die sich beim Abkühlen wieder zu den ursprünglichen Körpern umsetzen (Vogel, J. pr. **20**. 362). Darstellung. Durch Fällen von wässeriger Lsg. von $AgNO_3$ mit Cl-freiem Alkali oder $Ba(OH)_2$-Lsg., Waschen und Trocknen des Niederschlages bei mässiger T.; durch Kochen von frischgefälltem AgCl mit KOH-Lsg. vom SG. 1,25 bis 1,30, Waschen und Trocknen des Niederschlages (Gregory); die Zersetzung ist wegen Zusammenbackens des AgCl leicht unvollständig, das vollständige Auswaschen bis zur Entfernung alles KOH schwierig (Stas l. c.). Durch Verdunsten einer aus $AgNO_3$ und NaOH erhaltenen Lsg. von Ag_2O in NH_3 wird violettes, am Lichte dunkel werdendes, krystallin. Oxyd erhalten (Vogel).

Eigenschaften. Braunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver (Berzelius); durch Elektrolyse erhalten, sehr zartes, rein schwarzes oder bläulichschwarzes Pulver (Gregory), das durch Fällung erhaltene ist kein Hydrat (Rose, P. A. **85**. 304); bei 50° getrocknet enthält es noch 2,3% H_2O, ist bei 100° wasserfrei (Schaffner, A. **51**. 168). SG. 7,143 (Herapath), 7,250 (Boullay), 8,2558 (Karsten). Von widrigem, metallischem Geschmack (Proust, Buchholz); in H_2O etwas lösl., verleiht diesem alkalische Reaktion und den Geschmack (Buchholz, Beitr. 2. 5; Fischer, Kastn. 9. 356). 1 Thl. Ag_2O bedarf 3000 Thle. H_2O zur Lsg. (Bineau, C. r. **41**. 509); die Lsg. färbt sich am Lichte röthlich, trübt sich anfangs mit CO_2, Ueberschuss von CO_2 klärt sie (Wetzlar, Schw. 53. 102). Die durch rothes Lackmus-, auch frisch bereitetes Kurkumapapier nachweisbare alkalische Reaktion rührt nicht von Alkali her (Vogel, N. Rep. Pharm. **20**. 93). Die Bildungswärme für 1 Aeq. Ag + 0,5 O = 3500 cal. (Berthelot, C. r. **86**. 628, 787, 859, 920; **87**. 575, 667); für (Ag^2,O) = 5900 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381). Die Neutralisationswärmen sind für $(Ag^2O,2HClAq)$ = 42380 cal., für (Ag^2O,H^2SO_4Aq) = 14490 cal., für $(Ag^2O,2HNO^3Aq)$ = 10880 cal. (Thomsen, P. A. **143**. 354 bis 396, 497 bis 534); für $Ag_2O + 2HCl$ = 41800 cal., für $Ag_2O + 2HBr$ = 51200 cal., für $Ag_2O + 2HJ$ = 64200 cal. (Berthelot, A. ch. [2] **29**. 271); für $Ag_2O + 2HNO_3$ verd. für 1 Aeq. 5200 cal. (Berthelot, C. r. **78**. 1177).

Zerfällt am Lichte in Ag und O (Rose, P. A. **85**. 317). Nach Carey Lea (Sill. [3] **44**. 249) enthält durch 20 Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknetes Ag_2O noch etwas H_2O, 0,57% Ag weniger als die Formel verlangt; durch fünfstündiges Erhitzen auf 160 bis 165° tritt unter neuerlichem Gewichtsverlust wieder Gewichtskonstanz ein, doch hat dabei schon die Zersetzung begonnen, und werden 0,22% Ag mehr, als der Formel entsprechen, gefunden; schon vor

vollständiger H_2O-Abgabe tritt Verlust an O ein, solches Ag_2O gibt mit HCl violettes Photochlorid. Beim Erhitzen beginnt der Zerfall schon bei 250° (Rose l. c.); die Spannung des O ist kleiner als 15 mm (Joulin, Bl. [2] **19.** 345); bei 300° ist der Druck von 15 Atm. die obere Grenze der Dissociationsspannung, dieselbe liegt zwischen 10 und 15 Atm.; unter Druck erfolgt die Zersetzung äusserst langsam; derselbe steigt in 3 Tagen bis 10 Atm., bleibt dann konstant; bei diesem liegt die T. der schnellen Zersetzung zwischen 400 und 450°, bei gewöhnlichem Drucke müsste sie 150 bis 200° sein (Le Chatelier, Bl. [2] **48.** 342). Da beim raschen Abkühlen eines Gemenges von Ag-Dampf und Luft Ag_2O und Ag erhalten werden (Deville und Debray, J. **1859.** 256), dabei die Bildung von O_3 und etwaige Einwirkung desselben nicht nachweisbar sind, muss Ag_2O in Dampfform existiren können (Troost und Hautefeuille, C. r. **84.** 946). H reduzirt es schon bei 100° zu Ag (Wöhler, A. 30. 4). H_2O_2 soll es nach: $3Ag_2O + 3H_2O_2 = Ag_4O_3 + Ag_2 + O_3 + 3H_2O$ zersetzen (Berthelot, Bl. [2] **34.** 135). Cl bildet AgCl, AgClO, $AgClO_3$ und HClO (Stas l. c.). Chloride, ebenso Bromide und Jodide der Alkalimetalle geben mit feuchtem Ag_2O AgR und freies Alkali; beim Kochen wird Alkalichlorid theilweise regenerirt; Erdalkalichloride verhalten sich gleich; aus $MgCl_2$ wird alles Mg als $Mg(OH)_2$ gefällt. HClO gibt AgCl, O und etwas Cl (Balard), in H_2O vertheiltes J gibt AgJ und HJO_3 (Naquet, Bl. **1860.** 27. Januar). S und H_2O im geschlossenen Rohre reagiren nach: $4Ag_2O + 4S + Aq = 3Ag_2S + Ag_2SO_4 + Aq$ (Senderens, C. r. **104.** 58); beim Schütteln von Ag_2O mit Schwefelblumen und H_2O entsteht etwas Ag_2SO_4 (Geuther, A. **226.** 232); Na_2S_5 gibt nur Ag_2S, S und NaOH, kein Dithionat (Geuther l. c.). SO_2 in wässeriger Lsg. reduzirt es selbst in der Wärme nur unvollständig, daneben entsteht Ag_2SO_4 (Vogel). Sulfate der Alkalien sind ohne Wirkung. Nitrate der Alkalien lösen in wässeriger Lsg. etwas Ag_2O; $Ca(NO_3)_2$ löst nicht, $Ba(NO_3)_2$ reichlich ohne Fällung von $Ba(OH)_2$; $Mg(NO_3)_2$ ist ohne Wirkung. H_3PO_3 reduzirt es zu Metall. Saure Karbonate der Alkalien gehen in neutrale Salze über. Sn, Zn, Cd, Cu reduziren in H_2O vertheiltes Ag_2O vollständig, Hg und Fe nicht (Fischer, P. A. **10.** 605). Aus Salzlsgn. werden vollständig gefällt die Hydroxyde von Bi, Be, Zn, Cu, Hg, Al, Fe, Co, Cr; unvollständig die von Cd, Pb, Y, Ni (Rose, A. B. **1857.** 245); vollständig zersetzt werden: $ZnSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe_2(NO_3)_6$; fast vollständig $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$; theilweise $CdSO_4$, $MnSO_4$; fast nicht zersetzt $CaSO_4$, $MgSO_4$; aus $AuCl_3$ und $PtCl_4$ entstehen die Metalle neben AgCl; mit $SnCl_2$ und Hg_2Cl_2 soll Ag_4Cl_2 entstehen. As_2S_3 wird nicht zersetzt, leicht dagegen die Salze der Alkaloide (Vitali, L'Orosi **13.** 335). Durch Kochen von Ag_2O mit Stärke durch einige Augenblicke und nachfolgende Behandlung mit HCl entsteht kein weisses, sondern gefärbtes AgCl, sogen. Photosalz (Caray Lea, Sill. [3] **33.** 349; vergl. bei den Halogenverbindungen).

Salze des Ag_2O. Sulfat und Nitrat entstehen durch Lösen des Metalls in den betreffenden Säuren, die übrigen durch Sättigen der Säuren mit Ag_2O oder durch Doppelzersetzung; die Salze mit ungefärbten Säuren sind meist farblos, manche, wie AgBr, AgJ, Ag_3PO_4,

Ag_3AsO_4, Ag_2CO_3 gefärbt; am Lichte zum Theil beständig, zum Theil sich schwärzend. Die in H_2O lösl. reagiren neutral, haben metallischen Geschmack, sind giftig; die Salze flüchtiger Säuren verlieren in höherer T. die Säure, geben weiterhin Ag neben O, beim Schmelzen mit Alkalikarbonat geben alle metallisches Ag; mit H zersetzen sie sich in Lsg. unter Abscheidung von Ag (Renault, A. ch. [3] 2. 159; Beketoff, C. r. 48. 442, auch J. 1865. 13; Brunner, P. A. 122. 153; Pellet, B. 7. 656); zersetzen sich nur mit H, der Spuren von PH_3, AsH_3, SbH_3, SiH_4 enthält (Renault, C. r. 76. 384), mit Sulfiden von Pb, Cu_2, Fe bei Anwendung von $AgNO_3$ oder Silberacetat; in NH_3-haltigen Lsgn. fällt nur Cu_2S, die übrigen auch beim Erwärmen nicht (Skey, Ch. N. 23. 232); SO_2 zersetzt beim Kochen, nachdem intermediär Ag_2SO_3 entstanden (Rose); alkalisch gemachte Lsg. von Na_2SO_3 reduzirt auf Zusatz von NH_4Cl AgCl leicht (Geuther, A. 114. 121); Te wirkt sehr wenig ein (Fischer, P. A. 6. 63); P reduzirt $AgNO_3$ in verd. Lsg. schneller als in konz.; der mit P-Dampf, auch PH_3 in neutraler Lsg. von $AgNO_3$ entstehende Niederschlag ist P-haltig (Fresenius und Neubauer, Fr. 1. 340); eine mit einem Ag-Streifen umwundene P-Stange bedeckt sich in konz. Lsg. von $AgNO_3$ nach Wochen mit einer Schicht von krystallin. Ag (Wicke, A. 82. 145); PH_3 zersetzt Lsgn. von Ag_2SO_4 und $AgNO_3$, der anfangs voluminöse, braune, aus Ag bestehende Niederschlag nimmt nach einiger Zeit metallisches Aussehen an (Rose, P. A. 14. 184); H_3PO_2 wirkt (Dulong) schon in der Kälte (Wurtz); H_3PO_3 nach einiger Zeit unter Bildung eines braunen bis schwarzen Niederschlages, der Ag_4O sein soll (siehe dieses); Ag setzt sich als metallischer Beschlag auf das Glas ab (Rose); As wirkt auf wässerige und alkoholische Lsg. von $AgNO_3$, Sb nur auf wässerige Lsg. von $AgNO_3$ und auf in H_2O suspendirtes Ag_2CO_3; Bi wirkt auf diese beiden Salze, nicht auf Ag_2SO_4; Sn auf wässerige, nur wenig auf alkoholische Lsg. von $AgNO_3$; auf trockenes $AgNO_3$, auf Lsg. von Ag_2SO_4, auf in H_2O suspendirtes Ag_3PO_4 und Ag_2CO_3; ebenso wirkt die Legirung von Ag und Sn (Fischer l. c.); $SnCl_2$ fällt anfangs AgCl, weiterhin schwarzes Ag_4O (?), alkalisches $SnCl_2$ ein Gemenge von Ag und AgCl (Rose l. c.); Zn, Cd, Pb, Cu zersetzen, am schnellsten Pb (Fischer l. c.); Cu_2O, in verd. Ag-Lsg. unter Erwärmen eingetragen, löst sich und fällt bald krystallin. Ag (Geuther, A. 114. 121); dabei entsteht fadenförmiges Ag (Gladstone, B. 5. 817); $Cu_2Cl_2.2NH_3$ fällt gewöhnliches Ag. Wie die Metalle wirken auch Legirungen wie Messing, Silberzink, Silberblei (Fischer); Hg, Mn, Fe verhalten sich wie die anderen Metalle (Fischer). $Mn(OH)_2$, neben Ag_2O aus einer Lsg. von MnO- und Ag_2O-Salz mit Alkali gefällt, gibt Ag und MnO_2, die sich in Säuren zu den ursprünglichen Salzen wieder lösen (Wöhler, P. A. 41. 344); $FeSO_4$ fällt aus Ag_2SO_4 und $AgNO_3$ bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 rein weisses (Rose), krystallin.-pulveriges (Proust, Buchholz) Ag, in der siedenden Flüss. wieder lösl.; die Fällung ist angeblich unvollständig (Wetzlar), enthält basisches Fe_2O_3-Salz (Giese, Vogel); über aus mit NH_3 versetzter Lsg. von $AgNO_3$ entstehendes $FeO.Fe_2O_3 + Ag_4O$ siehe bei Rose; UO, durch Glühen von Oxalat, nicht durch Reduktion von $UO.U_2O_3$ bereitet, reagirt nach: $AgNO_3 + UO = Ag + UONO_3$ (Ebelmen, A. ch. [3] 5. 219). Organische Substanzen, be[illegible]

die niedrigen Fettsäuren, Aldehyde, Aether, Zucker, ätherische Oele u. s. w. reduziren Ag-Salze entweder im Sonnenlichte oder beim Erhitzen (Rumford, Scher. 2. 3; Drayton, D. 93. 137; Stenhouse, Phil. Mag. [3] 26. 233; Vohl, D. 112. 237; Liebig, A. 98. 132); auf diesem Verhalten beruht eine Art der Versilberung auf nassem Wege (vergl. darüber D. 202. 76; Siemens, A. P. [2] 150. 233).

Nachweis des Ag in Ag_2O-Salzen. HCl und lösl. Chloride fällen weisses, käsiges, am Lichte violett werdendes, in HNO_3 unlösl., in verd. NH_3 llösl. AgCl; lösl. etwas in konz. HCl, leichter in erw. Lsgn. von Alkalichloriden; daraus durch H_2O fällbar. Cl bildet AgCl neben HClO (Naquet, Bl. 1860. 126). HBr und Bromide fällen in HNO_3 unlösl., in verd. NH_3 wlösl., in warmem, konz. NH_3 lösl., gelblichweisses AgBr; $KBrO_3$ weisses $AgBrO_3$; HJ und Jodide gelblichweisses, in HNO_3 und konz. NH_3 so gut wie unlösl., durch NH_3 jedoch weiss werdendes AgJ; J fällt AgJ und $AgJO_3$ (Naquet l. c.), Jodstärke wird entfärbt (Pisani); $NaJO_3$ fällt weisses $AgJO_3$. H_2S und lösl. Sulfide fällen aus neutralen, ammoniakalischen, auch schwach sauren Lsgn. schwarzes, in $(NH_4)_2S$, NH_3 u. s. w. unlösl., in HNO_3 unter Abscheidung von S resp. Oxydation desselben lösl. Ag_2S; frischgefälltes CdS, MnS, FeS, CoS, NiS fällen gleichfalls Ag_2S (Anthon, J. pr. 10. 353). NH_3 fällt aus konz., neutralen Lsgn. Ag_2O, lösl. im Ueberschusse, Na_2HPO_4 gelbes Ag_3PO_4, Na_2HAsO_3 eigelbes Ag_3AsO_3, Na_2HAsO_4 braunrothes Ag_3AsO_4, sämmtlich lösl. in HNO_3 wie NH_3. Alkalihydrat fällt Ag_2O, Alkalikarbonat gelbes Ag_2CO_3, $BaCO_3$ fällt nicht; K_2CrO_4 purpurrothes Ag_2CrO_4, lösl. in HNO_3 wie NH_3. HCN und lösl. Cyanide fällen weisses, käsiges, in HNO_3 kaum lösl., in NH_3,KCN lösl. AgCN; aus solcher Lsg. ist das Ag durch H_2S, nicht durch Chloride fällbar. KSCN und $K_4Fe(CN)_6$ fällen weiss, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ rothbraun. Ueber die Empfindlichkeit der Reaktionen vergl. Harting (J. pr. 22. 52), Lassaigne (J. Ch. méd. 8. 583), Bostock (N. Gehl. 4. 551), Baumann (N. Br. Arch. 29. 214).

Silberhydroxyd. Bei der Fällung von $AgNO_3$ mit unzureichender Menge von $Ca(OH)_2$ bei gewöhnlicher T. entstehendes Ag_2O ist bei 100° frei von H_2O, nimmt feucht CO_2 auf, gibt kein Hydrat (Rose, P. A. 85. 304). Durch Fällung von alkoholischer Lsg. von $AgNO_3$ mit alkoholischem KOH bei —40° entsteht ein weisser Niederschlag, der sich mit steigender T. dunkel färbt; wahrscheinlich Ag(OH) (Bruce, Ch. N. 50. 208).

Verbindungen des Ag_2O. Mit K_2O, Na_2O, auch den Oxyden der Erdalkalimetalle verbindet sich Ag_2O nicht. Eine gemischte Lsg. von $Zn(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ gibt mit überschüssigem KOH einen Niederschlag und ein Zn-freies Filtr.; der Niederschlag enthält wechselnde Mengen von Zn, die durch KOH nicht in Lsg. gehen; alkalische Lsg. von Zn wird durch wenig $AgNO_3$ gefällt (Rose, P. A. 101. 503). Bei der Digestion der wässerigen Lsgn. von $Pb(NO_3)_2$ oder Bleiacetat mit feuchtem Ag_2O nimmt dieses wechselnde Mengen von PbO auf; die Lsg. wird nicht Pb-frei (Rose l. c.); wässerige Lsgn. von Ag-Salzen mit überschüssigen Pb-Salzlsgn. gemischt geben mit KOH einen gelben PbO-haltigen Niederschlag, dem mehr KOH das PbO entzieht

(Wöhler, P. A. 41. 344); aus Lsg. von PbO in KOH fällt $AgNO_3$ Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung (Rose l. c.); sie sind $7Ag_2O.2PbO$, $Ag_2O.PbO$, auch $Ag_2O.2PbO$; nach Krutwig (B. 1882. 307, 1264) ist der Niederschlag $Ag_2O.PbO.2H_2O$, nach Aston (Ch. N. 64. 27. Novbr. 1891) schwankt die Zusammensetzung des durch Fällung erhaltenen Körpers ebenso, wie die des durch Extraktion eines mit NaOH längere Zeit gestandenen Gemisches von Ag_2O und $Pb(OH)_2$.

Intermediäre Silberoxyde. $\mathbf{Ag_4O_3}$ entsteht bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Ag_2O als schwarze, wasserhaltige, vom gewöhnlichen Ag_2O ganz verschiedene Flocken, die mit verd. Säuren zunächst eine braune Emulsion, dann unter Entwickelung von O gewöhnliche Ag_2O-Salze geben, beim Stehen an der Luft CO_2 aufnehmen, sich beim Trocknen unter Abgabe von O zersetzen. Entsteht auch aus Ag oder Ag_2O mit O_3 (Berthelot, C. r. 90. 572). Vielleicht $Ag_2O.Ag_2O_2$.

$\mathbf{Ag_2O_3}$. Der bei der Elektrolyse von $AgNO_3$ schon von Ritter (1804), später von Grotthus (J. 1852. 423) beobachtete und für Ag_2O_2 gehaltene Körper soll $4Ag_2O_3.2AgNO_3.H_2O$ sein; mit vier Bunsenschen Elementen wurde binnen 24 Stunden 1 g in Form dicker, schwarzer, abgeplatteter, metallglänzender Nadeln erhalten, die bei gewöhnlicher, rascher in höherer T. unter Abgabe von O zerfallen (Berthelot, C. r. 90. 653); vergl. bei Ag_2O_2.

Silberhyperoxyd.

Ag_2O_2 scheint bis jetzt noch nicht rein erhalten worden zu sein. Entsteht bei der Elektrolyse einer konz., wässerigen Lsg. von $AgNO_3$ am +Pole, während am —Pole metallisches Ag abgeschieden wird (Ritter 1804); eine Grove'sche Säule liefert es rascher, eine Volta'sche bei 60 Paaren langsamer, aber besser kryst. (Wallquist, J. pr. 31. 179); vier Bunsen'sche Elemente geben mit einer Lsg. von 1 Thl. $AgNO_3$ in 8 bis 10 Thln. H_2O in weniger als einer Stunde 1 bis 2 g Ag_2O_2; Ag_2SO_4 gibt nur sehr wenig, aus Ag_2HPO_4 und Silberacetat entsteht es nicht (Fischer, J. pr. 33. 237); über eine Modifikation des Apparates zur Abscheidung siehe Mahla (A. 82. 289). — Bei der Einwirkung von O_3 auf Ag (Schönbein, J. pr. 74. 325), auf Ag_2O (Schiel, A. 132. 322). — Bei der Einwirkung des durch den Strom entwickelten O auf eine Ag-Platte, die in mit H_2SO_4 angesäuertes H_2O oder sehr verd. Na_2SO_4-Lsg. taucht, als +Pol, sich dabei als schwarze Kruste absetzend; weiterhin folgt Entwickelung von O, Abscheidung von Ag am —Pole (Wöhler, A. 146. 263).

Ag_2O_2 bildet, aus $AgNO_3$ dargestellt, spröde, eisenschwarze Octaeder, zu Nadeln und Säulen vereinigt (Wallquist, Mahla l. c.), wie es scheint Tetraëder (Grotthus, Gilb. 61. 60). SG. 5,474 (Mahla). Enthält stets etwas $AgNO_3$, das es beim Auswaschen an heisses H_2O abgibt (Fischer, Mahla); kleine, dunkle, glänzende Octaëder, die im Mittel 95,96% Ag_2O_2 enthalten (Schucht, Fr. 1883. 485); das von Fischer untersuchte entspricht ziemlich genau $2Ag_2O_2.AgNO_3.H_2O$; das von Mahla $5Ag_2O_2.2AgNO_3.H_2O$; enthält, mit der Pumpe durch kaltes und warmes H_2O gereinigt, noch immer $AgNO_3$; nur 62,14[illegible]

Ag_2O_2 (Hampe, Ch. Z. **14**. 1777). Lange Zeit trocken im geschlossenen Rohre aufbewahrt, war dasselbe einmal spontan mit sehr grosser Heftigkeit explodirt (Hampe). Aus Ag_2SO_4 erhalten nicht deutlich krystallin., H_2SO_4-haltig, im Verhalten dem aus $AgNO_3$ ähnlich (Fischer, J. pr. **32**. 108), das nach Wöhler dargestellte bildet eine amorphe, schwarze Kruste.

Verliert bei 110° unter wirbelnder Bewegung O, hinterlässt Ag und in H_2O lösl. $AgNO_3$ (Mahla l. c.), verpufft schwach bei 110° (Schucht l. c.), verknistert in der Flamme unter Hinterlassung von Ag (Grotthus l. c.); das aus Ag_2SO_4 verknistert nicht (Fischer); hinterlässt beim Glühen Ag. H verändert es bei gewöhnlicher T. nicht, bei geringster Erwärmung damit erfolgt schwache Explosion und Reduktion der ganzen Menge auf einmal (Mahla); HCl entwickelt Cl und bildet AgCl (Ritter, Wallquist); wässerige HClO gibt AgCl, O und etwas Cl (Balard); mit S gemischt verpufft es durch Schlag lebhaft (Grotthus, Wallquist); H_2S entzündet sich damit (Böttger, Z. **1870**. 82); in H_2SO_4 unter O-Entwickelung zu Ag_2SO_4 lösl. (Fischer, Wallquist, Mahla); in NH_3 unter Entwickelung von N zu $Ag_2O.2NH_3$ lösl. (Grotthus, Mahla, Böttger l. c.); die Entwickelung ist stürmisch (Böttger, B. **1873**. 1396). Gibt mit NH_4Cl unter Gasentwickelung AgCl, wird mit heissem NaCl analog unter Bildung von NaOH zersetzt (Fischer), ist in HNO_3 unverändert lösl. (Fischer), gibt mit Säure vom SG. 1,2 eine portweinrothe Lsg., die beim Erhitzen unter Entwickelung von O farblos wird; HNO_2-haltige Säure gibt ohne Entwickelung von O $AgNO_3$ (Mahla); beim Eintropfen der Lsg. in sehr verd. NH_3 tritt vorübergehende Fällung, dann vollständige Lsg. ein, mit konz. NH_3 entwickelt die Lsg., wie Ag_2O_2 selbst, N ohne Bildung eines Niederschlages, beim Eintropfen in mässig verd. Lsg. von KOH scheidet sich Ag_2O_2 ab, das in der alkalischen Flüss. haltbar ist; mitunter auch Fällung von Ag_2O. Na_2CO_3 fällt Ag_2CO_3, Na_2HPO_4 und K_2CrO_4 die entsprechenden Ag_2O-Salze (Rose); H_3PO_4 löst es bei gewöhnlicher T. nicht, in mässiger Wärme unter Entwickelung von O zu Ag_2HPO_4 (Rose), Sb_2S_5 entzündet sich damit (Böttger l. c.), ebenso verhält sich Nelkenöl (Böttger l. c.).

Silber und Chlor.

Mit Sicherheit bekannt sind: AgCl und die Ag-Salze der Cl und O enthaltenden Säuren; unsicher das Subchlorid.

Silbersubchlorid.

Silberchlorür.

Ag_4Cl_2; MG. 501,38; 100 Thle. enthalten 85,89 Ag, 14,11 Cl.

Die Zusammensetzung ist nicht ganz sicher festgestellt; möglicherweise entspricht es Ag_4Cl_3. Ist in dem am Lichte schwarz gewordenen AgCl enthalten.

Bildung. Bei nicht zu langer Einwirkung der wässerigen Lsgn. von $CuCl_2$, $HgCl_2$, Fe_2Cl_6 auf metallisches Ag unter Bildung von gefärbtem AgCl und der Chlorüre der betreffenden Metalle, am reinsten aus Blattsilber, das sich mit $CuCl_2$ oder Fe_2Cl_6 sogleich in Flitter, weiterhin in ein braunes Pulver verwandelt (Wetzlar, Schw. 52. 466); wässerige Lsgn. von Chloriden schwärzen auf Zusatz von $Fe_2(SO_4)_3$ blankes Ag (Smithson); NH_4Cl-Lsg. wirkt auf Cu-haltiges Ag direkt so ein, auf Cu-freies nach Einlegen eines Stückes Cu in die Lsg. (Wetzlar l. c.; Rose, Handb. anal. Chem. 6. Aufl. 1. 339); aus $CuCl_2$ und fein vertheiltem Ag entsteht AgCl, sonst ein Gemenge von AgCl und Ag (Newbury, Am. 8. 196); aus $HgCl_2$-Lsg. entsteht ein Gemenge von AgCl und Hg_2Cl_2 (Vogel, J. pr. 20. 365); fein vertheiltes Ag wirkt auf Fe_2Cl_6-Lsg. nicht (Schaffhäutl, A. 44. 27). Aus Ag_4O, besonders dem Citrat (Wöhler, A. 30. 3; Vogel, P. A. 119. 497; v. Bibra, J. pr. [2] 12. 39); entsteht so nicht, da das angebliche Citrat ein Gemenge von unverändertem Salz und Ag ist (Newbury, Am. 8. 196). — Aus dem von Guntz (C. r. 112. 861) dargestellten Ag_4Fl_2 entsteht es mit HCl unter Violettfärbung nur schwierig; besser mit PCl_5, CCl_4, $SiCl_4$; ist stets AgCl-haltig (Guntz). — Aus Ag_2O mit $SnCl_2$ oder Hg_2Cl_2 (Vitali, L'Orosi 13. 335); $AgNO_3$ gibt mit $SnCl_2$ zuerst AgCl, dann Ag (Newbury l. c.). — Aus AgCl. Durch Fällung dargestelltes AgCl färbt sich, ob feucht oder trocken, am Lichte unter Verlust von Cl violett, braungrau, zuletzt schwarz (Vogel, P. A. 119. 497). In verschlossener Flasche unter H_2O dem Sonnenlichte ausgesetztes AgCl entwickelt durch den Geruch leicht nachweisbares Cl; die Entwickelung wiederholt sich nach jedesmaligem Verdunsten des Cl durch Monate, wird aber immer schwächer; die inneren Theile des AgCl bleiben dabei unverändert (Wetzlar l. c., Thénard, Fischer). Die von 1,33 g AgCl abgegebene Menge Cl betrug 0,00206; das freigewordene Cl verhindert die weitere Zersetzung; die Cl-Entwickelung unter H_2O erfolgt auch im Dunkeln, schon bei 20 bis 22°, reichlicher bei 75° unter Graufärbung des AgCl; das H_2O enthält das Cl wahrscheinlich als HCl (Mulder, Silber-Probirmethode 1859. 62). Mit Cl-Wasser in eine Röhre eingeschlossenes AgCl bleibt auch im direkten Sonnenlichte weiss, solange freies Cl vorhanden, die Flüss. gelb ist; sobald HCl gebildet ist, beginnt die Dunkelfärbung; dieselbe verschwindet im Dunkeln, auch im diffusen Lichte, tritt aber im Sonnenlichte wieder ein (Morren, Ch. N. 18. 112); unter Cl-Wasser gehaltenes AgCl ändert sich nicht, nimmt nur violette Färbung an (Tommasi, B. 1879. 136); bei der Schwärzung des AgCl bildet sich HCl, ohne dass O frei wird (Scheele und Buchholz, Berthollet, Stat. chim. 1. 195; Guthrie, Vogel). Schwärzung von über H_2SO_4 stehendem, trockenem, auch mit Alk. bedecktem AgCl erfolgt lange Zeit hindurch nicht (Seebeck, P. A. 9. 172); trockenes verliert nur sehr langsam Cl (Tommasi l. c.); im Röhrchen eingeschlossen färbt sich AgCl am Lichte violett, im Dunkeln wieder weiss (Tommasi l. c.). Frischgeschmolzenes AgCl färbt sich unter O-freiem, raffinirtem Petroleum (Carey Lea, Sill. [3] 38. 356). Dünne, mit einer Schicht von AgCl überzogene Glasplatten geben in 5 Stunden auf 0,1 AgCl, 0,0045 Cl ab, nachweisbar als AgCl in einer Lsg. von $AgNO_3$, durch welche der über die Platten streichende H geleitet wird; bei Abwesenheit von H

erleidet trockenes AgCl am Lichte keinen Gewichtsverlust, wird nicht schwarz (Hitchcock; Am. **11.** 474); der Gewichtsverlust sehr dünner Schichten von AgCl erreicht 8,57% (Hitchcock l. c. **13.** 273). Lange Zeit dem intensiven Sonnenlichte ausgesetztes AgCl entwickelt Cl unter Bildung von rothviolettem Ag_4Cl_2, das dem aus Ag_4Fl_2 dargestellten völlig gleich ist; die Menge des gebildeten Ag_4Cl_2 ist der Lichtmenge nicht proportional, da das oberflächlich entstehende Ag_4Cl_2 das Licht stark absorbirt; Dicke der Schichte beträgt nur 0,002 mm; weitere Einwirkung von Licht führt Ag_4Cl_2 in Ag über (Guntz, C. r. **113.** 72).

Aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg. kryst. AgCl schwärzt sich, wenn auch feucht, lange Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, nicht (Field, Soc. **10.** 242). Bei 60 bis 80° gefälltes und bei gleicher T. exponirtes AgCl erleidet selbst nach mehreren Tagen keine Veränderung; dunkel gewordenes wird beim Erwärmen lichter, aber nie ganz weiss (Pohl, A. W. **6.** 2. Abth. 574). Schwärzung von AgCl erfolgt unter HCl wie unter H_2O, unter KCl- oder NaCl-haltigem H_2O langsamer als unter reinem (Wetzlar l. c.), unter HNO_3 nicht (Scheele); erfolgt unter verd. wie unter rauchender HNO_3 (Wetzlar). Unter HNO_3 vom SG. 1,23 wird AgCl erst in 2 Tagen blassviolett, im direkten Sonnenlichte nach 1 Stunde dunkelviolett, bleibt unter HNO_3 vom SG. 1,4 im Tageslicht weiss, wird im direkten Lichte nach 1 Stunde sehr blassviolett, hält sich so längere Zeit (Wittstein, Repert. **63.** 220). Bei Gehalt selbst nur einer Spur Hg_2Cl_2 tritt Schwärzung nicht ein (Rose). Aus einer mit $Fe_2(SO_4)_3$- oder $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$-Lsg. gemischten Lsg. von $AgNO_3$ durch NaCl gefälltes AgCl ist im Lichte durch 2 Stunden unverändert, nach einigen Tagen färbt es sich grau (Vogel, J. pr. **20.** 365). Schwärzung erfolgt, wenn mit Ueberschuss von $AgNO_3$ oder mit Cl-Metall gefällt wird; sie wird verlangsamt durch konz. H_2SO_4, HNO_3, Ferrosalze, ganz aufgehoben durch rauchende H_2SO_4, $HgCl_2$, mässig befördert durch $AgNO_3$ (Vogel, P. A. **119.** 497).

Eigenschaften. Schwarzes, aus Ag_4O bereitet, braunes Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt (Wöhler l. c.), backt beim S. des AgCl zusammen, schmilzt zu einem gelben Gemenge von Ag und AgCl (Wöhler); wird in Chlorwasser weiss (Wetzlar, Tommasi); ebenso unter $CuCl_2$- oder Fe_2Cl_6-Lsg. (Wetzlar). Kochende HCl, auch NaCl-Lsg. zieht AgCl aus, hinterlässt schwarzes metallisches Ag (Wetzlar), H_2SO_4 löst etwa 2% (v. Bibra, J. pr. [2] **12.** 39). NH_3 wirkt ebenso (Scheele, Wetzlar, Dulk, J. pr. **3.** 232; Wöhler). Bleibt unter HNO_3 unverändert schwarz (Vogel, Gilb. **72.** 286), gibt auch an warme HNO_3 kein Ag ab (Wetzlar, auch Carey Lea, Sill. [3] **15.** 189); der in NH_3 unlösl. Theil ist lösl. in HNO_3, aber auch umgekehrt der in HNO_3 unlösl. Theil lösl. in NH_3 (v. Bibra l. c.); $Na_2S_2O_3$ hinterlässt metallisches Ag (Carey Lea l. c.), KCN löst es (v. Bibra l. c.); KOH, auch Essigsäure sind ohne Wirkung (v. Bibra l. c.). Die Formel Ag_4Cl_3 ist nicht bewiesen (v. Bibra), könnte 3AgCl + Ag sein (?); siehe dagegen Verhalten gegen HNO_3; Carey Lea betrachtet das gefärbte AgCl als die in der photographischen Platte eigentlich lichtempfindliche Substanz, nennt sie desshalb Photosalz (Sill. [3] **33.** 359) und hält sie für ein Chlorür oder Oxychlorür (vergl. auch Hodgkinson, Ch. C. **1887.** 1370), später

für eine Verbindung von AgCl mit Chlorür; die Formel Ag_4Cl_2 rührt von Guntz (l. c.) her; nach Newbury (Am. 6. 407) erfolgt durch Belichtung von AgCl nur Spaltung in Ag und Cl, die Bildung eines Chlorürs ist nicht nachweisbar; vergl. auch bei AgCl.

Silberchlorid.

AgCl; MG. 143,03; 100 Thle. enthalten 75,27 Ag, 24,73 Cl.

Geschichtliches. Vorgänge, bei denen AgCl entsteht, waren schon den Alten bekannt; sicher kannte Basilius Valentinus die Fällbarkeit von Ag durch NaCl; als Luna cornea, Hornsilber, zuerst von Croll (1608) bezeichnet.

Vorkommen. Natürlich als Hornsilber.

Bildung. Bei der Einwirkung von gasförmigem Cl auf Ag ohne Feuererscheinung; die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher T., bedarf bei dunkler Rothglut längerer Zeit, für 100 g Ag 15 Stunden; Spuren von AgCl werden vom Cl-Strome fortgerissen; es wird etwas Cl absorbirt, das beim Erwärmen im Luft- oder Cl-Strome entweicht (Stas, Bl. de l'acad. de Belg. [2] **10.** 239); Chlorwasser wirkt ebenfalls auf Ag ein. — Aus trockenem HCl-Gas und Ag in Glühhitze; die umgekehrte Reaktion, Zersetzung von glühendem AgCl mit H, findet auch statt (Boussingault, A. ch. **54.** 260); die Bildung von AgCl ist leicht unvollständig wegen der Umhüllung des unverbundenen Ag durch das gebildete AgCl; sie erfolgt reichlicher bei Zusatz von Al_2O_3, das das AgCl aufsaugt, vollständig bei Zusatz von NaCl, das ein leichflüss. Doppelsalz gibt; bei Ausschluss von H_2O verdrängt Ag aus HCl bei 400° in $2^3/_4$ bis $5^1/_2$ Stunden 12,5% bis 36,47%; die umgekehrte Reaktion geht schneller vor sich, obwohl dabei Wärme absorbirt wird (Potilitzin, B. **1881.** 2044). HCl-Lsg. verwandelt Ag oberflächlich in AgCl, eine kleine Menge löst sich (Proust); bei Luftzutritt löst HCl vom SG. 1,2 Ag nach mehreren Tagen; durch H_2O wird daraus AgCl gefällt (Fischer, Schw. **51.** 193); durch HCl bei Gegenwart von O abgebenden Substanzen, wie As_2O_5, MnO_2, wird Ag leicht in AgCl übergeführt (Scheele, Opusc. **1.** 169), auch von $CuCl_2$ oder $CuSO_4$ (Sonneschmidt, Karsten); NaCl-Lsg. führt feinvertheiltes Ag in AgCl, lösl. in NaCl über, daneben entsteht NaOH (Wetzlar, Schw. **52.** 473); in Rothglut führt NaCl Blattsilber ganz, Silberfeile theilweise in AgCl über (Winkler, Europ. Amalgamation **1848.** 166; Rose, P. A. **68.** 283). — Cl_2O, HClO in wässeriger Lsg., Hypochlorite geben mit Ag AgCl und O (Balard). — Bildet sich aus Ag_2O mit HCl, mit kochender Lsg. von KCl oder NaCl neben den Hydroxyden, die eine Spur von AgCl und Ag_2O lösen (Wetzlar, Schw. **53.** 100). — Ag_2O-Salze, nicht AgBr und AgJ, werden durch Oxysäuren in HCl-Lsg. in AgCl übergeführt; Cl fällt aus Lsgn. AgCl neben AgClO, das sich in AgCl und $AgClO_3$ umsetzt; $AgNO_3$ gibt mit Cl fünf Sechstel gefälltes AgCl, ein Sechstel gelöstes $AgClO_3$ (Weltzien, A. **91.** 43). — AgBr und AgJ geben im Cl-Strome AgCl (Berzelius, P. A. **14.** 538),

Ag_2S gibt, im Cl-Strome erh., AgCl (Berzelius), mit NaCl geröstet AgCl und Na_2SO_4, mit $CuCl_2$ und NaCl gekocht AgCl und in NaCl lösl. Cu_2Cl_2. — Zur Darstellung wird gewöhnlich $AgNO_3$-Lsg. mit verd. HCl gefällt, der Niederschlag gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet.

Eigenschaften. Natürliches kryst. regulär, findet sich auch derb, in Krusten; geschmeidig, biegsam, perlgrau, selten farblos, fettig-diamantglänzend, durchscheinend. SG. 5,31 bis 5,55. Künstliches AgCl kryst. aus der Lsg. in HCl; beim Abkühlen der heissen Lsg. (Ditte, A. ch. [5] **22.** 551); aus der Lsg. in NH_3, in $Hg(NO_3)_2$ (Liebig, J. **1851.** 369; Debray, C. r. **70.** 995), durch wiederholtes Erhitzen von AgCl mit konz. Lsg. von $AgNO_3$ (Debray l. c.); beim Destilliren von wenig AgCl mit HNO_3 unter Lsg. desselben und kryst. beim Abkühlen (Pierre, C. r. **73.** 1090). Bei langsamer Einwirkung von HCl auf durch ein poröses Mittel davon getrennte Lsg. von $AgNO_3$ als baumartige, warzige Masse, dem natürlichen sehr ähnlich (Kuhlmann, C. r. **42.** 374). Durch Fällung weisser, käsiger Niederschlag. SG. des frisch gefällten 5,7 (Mohr, P. A. **113.** 655); vor dem Schmelzen 5,501, von am Lichte geschwärztem 5,5671 (Karsten), des geschmolzenen und erstarrten 5,4548 (Proust), 5,4582 (Karsten), 5,548 (Boullay), 5,517 (Schiff). 5,594 (Schröder), S. 260°, wie in allen Lehrbüchern, offenbar irrthümlich, steht; 487° (Kohlrausch, P. A. [2] **17.** 642); ca. 490° (Ehrhardt l. c. **24.** 215); der S. eines Gemenges von 1 AgCl, 1 AgBr und 2 AgJ zeigt die grösste T.-Erniedrigung, ist 326°, somit niedriger als der des am niedrigsten schmelzenden AgBr (Rodwell, Proc. R. Soc. **31.** 291). Färbt sich vor dem Schmelzen gelb, schmilzt zur durchsichtigen, pomeranzengelben Flüss., dehnt sich beim Erstarren beträchtlich aus (Persoz, Chim. molécul. 242; Fizeau, C. r. **64.** 314, 771); zieht sich vom S. bis —60° zusammen (Rodwell, Proc. R. Soc. **31.** 291). D. gelingt nicht zu bestimmen wegen völliger Zersetzung (Dewar und Scott, P. A. [2] Beibl. **7.** 149); bei 1735° gefunden 5,70, berechnet 4,965 (Biltz und V. Meyer, B. **22.** 725).

Die Bildungswärme für (Ag + Cl) 29200 cal., für (AgBr + Cl) 2700 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667; auch A. ch. [5] **29.** 241); für (Ag,Cl) 29380 cal., für (Ag^2O,2HCl) 77220 cal., für (Ag^2O,2HClAq) 42580 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 381, 382). Spez. Wärme zwischen 0 und 60° unter dem S. ist nahezu konstant; darüber hinaus wächst sie um so rascher, je näher dem S., jedoch nicht nach einem einfachen Gesetze; vor dem Erweichen = 0,098 (Ehrhardt, P. A. [2] **24.** 215). Der elektrische Leitungswiderstand bei S. ist $w.10^{-8} = 15$, wenn $H_2SO_4 = 14,5$; nimmt beim Erstarren sehr rasch und stark zu (Kohlrausch, P. A. [2] **17.** 642). Ueber elektromotorische Kraft siehe Braun (l. c. **17.** 593). In H_2O nicht unlösl.; vergl. unten bei Zuständen des AgCl; reines, siedendes H_2O löst 0,002 AgCl pro 1 l, $AgNO_3$-haltiges weniger, bei 0,1 $AgNO_3$ pro 1 l so gut wie nichts; ebenso löst HCl-haltiges H_2O weniger (Cooke, Sill. [3] **21.** 220); in reinem H_2O ganz unlösl., in HCl-haltigem um so löslicher, je grösser die Menge der Säure (Ditte, A. ch. [5] **22.** 551); in konz. HCl lösl.; 1 Thl. AgCl löst sich in 200 Thln. konz., in 600 Thln. der mit dem doppelten Gewicht H_2O verd. HCl (Pierre, C. r. **73.** 1090); verd. Lsg. von $AgNO_3$ gibt beim

Eintropfen in konz. HCl einen sich lösenden Niederschlag, trübt sich auf Zusatz von H_2O; es gelingt doch schwer, so alles AgCl abzuscheiden (Pierre l. c.); von HCl vom SG. 1,165 sind zur Lsg. von 1 Thl. AgCl erforderlich bei gewöhnlicher T. 336 Thle., beim Sieden 178 Thle. (Vogel, N. Rep. **23.** 335); die Löslichkeit zeigt keinen konstanten Löslichkeitskoeffizienten, sie ist abhängig von der Konzentration der ursprünglichen Ag-Lsg. (Ruyssen und Varenne, C. r. **92.** 524). In Chloriden wlösl. (Field, Ch. N. 3. 17); in NH_4Cl llösl. (Brett), wlösl. (Wittstein); 1 Thl. AgCl löst sich bei gewöhnlicher T. in 2122 Thln. KCl, 1050 Thln. NaCl, 634 Thln. NH_4Cl, 1075 Thln. $CaCl_2$, 1185 Thln. $SrCl_2$, 6993 Thln. $BaCl_2$, 584 Thln. $MgCl_2$-Lsg.; die Löslichkeit wächst beim Erwärmen bis nahe zum Sied. (Vogel l. c.). In $Na_2S_2O_3$-Lsg. reichlich lösl. unter Bildung von NaCl und $Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3$ (Herschel). In NH_3, auch sehr verd., llösl.; 1 Thl. AgCl löst sich in 12,88 Thln. NH_3 vom SG. 0,89 (Wallace und Lamont, Chem. Gaz. **1859.** 137); 100 Thle. NH_3 vom SG. 0,986 lösen bei 80° 1,492 Thle. bei 100° getrocknetes AgCl (Pohl, A. W. **41.** 2. Abth. 627); 1 l NH_3 vom SG. 0,924 löst 51,6 g Ag in der Form frisch gefällten AgCl, mit dem gleichen Vol. H_2O verd. löst 47,6 g; 1 l NH_3 vom SG. 0,924 löst 58 g; vom SG. 0,899 49,6 g; 0,5 l vom SG. 0,949 nach Zusatz von 0,5 l ges. NaCl-Lsg. 20,8 g, nach Zusatz von 0,5 l ges. KCl-Lsg. 20,4 g, von 0,5 l ges. NH_4Cl-Lsg. 22,4 g Ag (Millon und Commaille, C. r. **56.** 309). 1 g AgCl löst sich in 17 ccm 10%igem NH_3; die Löslichkeit wird durch AgBr bedeutend vermindert (Senier, Pharm. J. Trans. [3] **14.** 1); durch viel Hg_2Cl_2 wird sie sehr beeinträchtigt, es lösen sich nur Spuren von AgCl (Barnes, Ch. N. **51.** 97). Ueber Löslichkeit in NH_3 von 5% und 10% vergl. auch Longi (G. **13.** 87), in HNO_3 von 35% siehe Longi (l. c.). In $HgCl_2$-Lsg. unlösl. (Formanek, Ch. C. **1887.** 270), in $Hg(NO_3)_2$-Lsg. lösl. (Wackenroder, A. **41.** 317); in beträchtlicher Menge (Liebig, A. **81.** 128); aus der Lsg. fällbar durch HCl, NaCl, NH_4Cl (Wackenroder l. c.), durch Alkaliacetat (Liebig l. c.); das dabei entstehende $Hg(C_2H_3O_2)_2$ löst in konz. Lsg. nur wenig AgCl (Debray, C. r. **70.** 849); unvollständig fällbar durch $AgNO_3$, nicht fällbar durch HNO_3 (Wackenroder l. c.); in Fe_2Cl_6-Lsg. etwas lösl. (Sauer l. c.).

Zustände des AgCl. Es existiren nach Stas (C. r. **73.** 998) deren vier: 1. gallertartiges, 2. käsig-flockiges, 3. pulverförmiges, 4. körnig-schuppiges, krystallin., geschmolzenes; die letzte Form ist bei gewöhnlicher T. in H_2O unlösl. oder wenigstens so wlösl., dass es nicht nachgewiesen werden kann; die Grenze des Nachweises ist 1 : 10 000 000; in siedendem H_2O verhältnissmässig reichlich lösl.; die Löslichkeit nimmt mit abnehmender T. rasch ab, ist bei 15° = 0. Am leichtesten in reinem H_2O lösl. ist käsiges, durch Fällen verd. Lsgn. in der Kälte entstehendes AgCl; wird durch spontane Verdichtung oder durch Ueberführen in pulveriges durch Schütteln weniger lösl.; eine Lsg. von flockigem oder pulverigem AgCl in reinem oder HNO_3-haltigem H_2O wird sowohl durch $AgNO_3$, wie auch durch HCl gefällt; die Mengen von Ag in Salzform und von Cl, welche eine Einheit Cl oder Ag im Zustande von gelöstem flockigem oder pulverförmigem AgCl fällen, verhalten sich wie 3 : 1; diese Fällungen sind

immer vollständig; die bei der Fällung von AgCl neben diesem entstehenden Salze sind ohne Einfluss auf die Löslichkeit in reinem oder angesäuertem H_2O; HNO_3 vermehrt die Löslichkeit des käsig-flockigen nicht, dagegen wächst die des pulverförmigen proportional mit der Menge HNO_3; ges. Lsgn. von körnigem AgCl werden ebenfalls durch Lsgn. von Chloriden und Ag-Salzen gefällt, die Fällung einer Einheit Ag oder Cl erfordert gleichfalls drei Einheiten Cl oder Ag, die Fällungen sind jedoch stets unvollständig; HBr und HJ verhalten sich gegen Ag-Salze anders als HCl.

Durch einen Druck von 100000 Pfund per Quadratzoll nimmt zwischen Pt-Blech befindliches AgCl (ebenso AgBr und AgJ) dunkle Farbe an; auch durch Reiben im Porzellanmörser, somit durch ganz geringen Druck, färbt es sich selbst bei Abwesenheit von organischen Substanzen chokoladebraun bis purpurroth, HNO_3 ist auf das veränderte AgCl ohne Wirkung, Königswasser färbt es wieder weiss (Carey Lea, Sill. [3] **43.** 527).

Die Schwärzung durch das Licht soll auf der Bildung eines Chlorürs oder Subchlorides beruhen, vergl. darüber bei Subchlorid. Da die Schwärzung bei Ausschluss von O, auch im Vakuum, in einer Atm. von CO_2, unter reinem CCl_4 nicht eintritt, nimmt Brereton Baker (Ch. N. **65.** 307) die Bildung eines Oxychlorides an und sieht dieselbe dadurch als bewiesen an, dass aus schwarzgewordenem AgCl durch KCl-Lsg. AgCl gelöst wird und daneben KOH entsteht. Bei 220° getrocknetes AgCl schwärzt sich am Lichte nicht (Akworth; Carey Lea, Sill. [3] **44.** 446); soll sich AgCl am Lichte schwärzen, so müssen zur Aufnahme des sich abspaltenden Cl geeignete Körper vorhanden sein; wie H_2O wirkt auch Petroleum, unter welchem sich geschmolzenes AgCl im Sonnenlicht sofort schwarz färbt; die Annahme, dass AgCl bei höherer T. in einen allotropen Zustand übergeht und in diesem der Schwärzung nicht unterliegt, ist somit nicht zutreffend (Carey Lea l. c.).

Ueber Lichtempfindlichkeit von AgCl und Gemengen desselben mit AgBr und AgJ, wie solche in der Photographie Anwendung finden, vergl. Schultz-Sellack (P. A. **143.** 161, 439), H. Vogel (B. **1873.** 88; D. **208.** 213; B. **1873.** 1498), Becquerel (C. r. **79.** 185), H. Vogel (B. **1874.** 545, 976), Carey Lea (Sill. [3] **13.** 369; l. c. **14.** 96), Abney (Ch. N. **44.** 184), Eder und Pizzighelli (A. W. **83.** 2. Abth. 144), H. Vogel (P. A. [2] **1883.** Beibl. **7.** 536); über Einfluss von Farben auf die Lichtwirkung vergl. Carey Lea (Sill. [3] **7.** 200), Eder (M. **6.** 1, 927); über Wirkung des Spectrums vergl. Abney (R. Soc. Proc. **33.** 164).

Durch Eintauchen einer gut polirten Ag-Platte in 5%ige Fe_2Cl_6-Lsg. während 10 Sekunden bedeckt sich dieselbe mit einem schieferfarbigen Ueberzuge; wird sie mit einem Tuche abgetrocknet und mit Platten von kirschrothem, orangefarbenem, smaragdgrünem, kornblumblauem Glase bedeckt dem Sonnenlichte ausgesetzt, so erscheinen nach einigen Minuten die betreffenden Farben auf der Platte (Staats, B. **1887.** 2322); sie sind auf Interferenz zurückzuführen (Staats, B. **21.** 2199). Beim Glühen unveränderlich (Schulze, J. pr. [2] **21.** 407). H reduzirt unter hohem Druck, weil die Wärmewirkung durch mechanische Leistung kompensirt wird (Tommasi, G. **8.** 194); mit 3,6 Aeq. H auf 1 Aeq. AgCl

werden bei 300° in 72 Stunden 32,8% Ag durch H ersetzt (Potilitzin, B. 1880. 2044); der durch den Strom entwickelte H reduzirt es (Tommasi, Bl. [2] 38. 148). Von O_3 wird es fast nicht angegriffen (Mailfert, C. r. 94. 860, 1186). Cl wird von schmelzendem AgCl sehr wenig absorbirt, beim Erkalten wieder abgegeben (Berzelius). Br, auch J, in $CHCl_3$-Lsg. im Ueberschuss mit AgCl zusammengestellt, sind fast ohne Wirkung (Beketow, B. 1881. 2052); bei 400 bis 450° verdrängt Br, zu 0,25 At. auf 1 Mol. AgCl angewendet, 14,69% Cl, zu 1 At. 27,28%, zu 4 At. 49,00%, zu 15 At. 78,24%; bei 315° haben mehr als 12 At. Br keinen Einfluss auf die verdrängte Menge Cl; 1 bis 4 At. Br sind bei 315° von derselben Wirkung wie bei 400 bis 450° (Potilitzin, Bl. [2] 38. 258). Ueber Geschwindigkeit der Reaktion von AgCl mit den Bromiden der Alkalien, Erdalkalien, Zn und Cd vergl. Potilitzin (B. 1883. 3051). In H_2O suspendirtes AgCl absorbirt Br unter Entwickelung von 500 cal. für 80 g Br; die Verbindung (?) wird durch einen Luftstrom zersetzt (Berthelot, C. r. 100. 761). S wirkt nicht ein (Filhol und Senderens, C. r. 93. 152). PbS, als gepulverter Bleiglanz, gibt bei 160° im geschlossenen Rohre Ag_2S und $PbCl_2$ (Levallois, C. r. 96. 1666). Na_2SO_2 reduzirt frisch gefälltes, auch in NH_3 oder KCN gelöstes AgCl nach: $2AgCl + Na_2SO_2 = Ag_2 + 2NaCl + SO_2$ (Skurati, G. 1874. 28). SO_3 in Dampfform wird nicht absorbirt (Rose). H_2SO_4 löst es beim Erwärmen vollständig unter Entwickelung von HCl (Sauer, Fr. 1873. 176), CO ist auch in Rothglut ohne Wirkung (Bloxam, Ch. N. 52. 183); nach Göbel (J. pr. 6. 388) sollte $COCl_2$ entstehen. KOH zersetzt es, nach Zusatz von As_4O_6 tritt vollkommene Lsg. ein (Reynoso, C. r. 31. 68). Ueber Diffusion von AgCl in Alkalichloride unter der Schmelz-T. siehe Colson (C. r. 93. 74). Natriumamalgam wirkt nicht ein (Tommasi, G. 8. 194), auch nicht in angesäuerter Flüss. (Tommasi, Bl. [2] 38. 148). Zn reduzirt in NH_3-haltiger Lsg. zu hellgrauem bis schmutzigweissem, gegen Ende der Reaktion zu dunkelgrauem, auch schwarzem Ag (Gräger, D. 200. 105; vergl. bei Darstellung); über eine Modifikation des Verfahrens vergl. Priwoznik (Oest. Z. f. B. H. W. 27. 418, 429). Cu reduzirt, weil die Bildungs- und Lösungswärme von $CuCl_2$ sich addiren; Metalle reduziren nur dann, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorides grösser als die des AgCl ist (Tommasi, G. 8. 194). Ag-Streifen in geschmolzenes AgCl eingetaucht, bedecken sich mit kryst. Ag (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] 11. 508). Hg reduzirt bei Gegenwart von NH_3 zu metallischem Ag unter gleichzeitiger Bildung von Hg_2Cl_2, die Menge des reduzirten Ag hängt von dem Verhältnisse des AgCl zum Hg_2Cl_2 und NH_3, aus dem sich $NHg_2Cl.HN_4Cl + Hg_2$ bildet, und von der Dauer des Versuches ab (Antony und Turi, G. 23. II. 231); das aus Ag und $HgCl_2$ erhaltene Gemenge von AgCl und Hg_2Cl_2 ist gegen Licht unempfindlich, ebenso das aus $AgNO_3$ und $HgCl_2$ gefällte AgCl, erlangt aber seine Lichtempfindlichkeit durch einen Ueberschuss von $AgNO_3$ oder durch NH_3 wieder, solches AgCl enthält stets eine geringe Menge einer unlösl. Hg-Verbindung beigemengt (Schnauss, A. P. [3] 6. 411).

Verbindungen des AgCl. Mit KCl. Durch galvanische Zersetzung einer, durch einen Asbestpfropfen von einer Lsg. von KCl getrennten

Lsg. von $AgNO_3$ in regulären Kryst. (Becquerel); durch Auflösen von AgCl in schmelzendem KCl; das bei dunkler Rothglut erstarrende Gemisch wird am Lichte violett, durch H_2O zersetzt (Boussingault, A. ch. 54. 261); durch Lösen von frisch gefälltem AgCl in kochender, konz. Lsg. von KCl, aus der beim Erkalten ein Doppelsalz mit KCl gemischt kryst.; die Kryst. schwärzen sich nicht am Lichte, sind von KCl nicht zu unterscheiden, zerfallen mit H_2O in die Komponenten; verdünntere KCl-Lsg. löst AgCl auf, lässt es beim Erkalten unverändert ausfallen (Wetzlar, Schw. 51. 371). Die Wärmeentwickelung bei der Bildung nahezu = 0 (Berthelot, A. ch. [5] 29. 271).

Mit NaCl. Bildung und Verhalten wie beim vorstehenden.

Mit CsCl entstehen weisse, rhombische Kryst. $AgCl_2.2CsCl$ (gemessen), die durch H_2O zersetzlich, mit den Doppelsalzen des AgJ mit 2KJ und 2RbJ isomorph sind (Wells, Wheeler und Penfield, Sill. [3] 46. 155).

Mit NH_4Cl. Bildung wie bei den vorigen; bei Luftzutritt auch aus Ag und NH_4Cl-Lsg.; bei Luftabschluss verändert sich Ag nicht; aus der heiss ges. Lsg. kryst. undurchsichtige Nadeln von AgCl, kalt ges. Lsg. scheidet auf Zusatz von H_2O das meiste pulverig ab (Vogel, J. pr 2. 197).

Mit $CaCl_2$. AgCl ist in konz. $CaCl_2$-Lsg. lösl. (Wetzlar l. c.).

Mit $BaCl_2$. Wie die Verbindung mit KCl (Becquerel).

Mit Na_2SO_3. Durch Lösen von AgCl in Na_2SO_3-Lsg.; die Lsg. scheidet in der Wärme Ag_2SO_4, bei gewisser Konzentration AgCl + NaCl, auch grosse, in H_2O lösl. Prismen von $AgCl.Na_2SO_3.21H_2O$ ab; die konz. Mutterlauge enthält reichlich AgCl (Svensson, Lund's Univers. Arsskrift 1869).

Silberhypochlorit AgClO. Beim Schütteln von Ag_2O mit Chlorwasser entstehen unter Wärmeentwickelung AgCl, Ag_2O_2 und eine stark bleichende Flüss., die alsbald AgCl abscheidet, $AgClO_3$ gelöst enthält; mit KOH scheidet die frisch bereitete Lsg. AgCl und Ag_2O_2 ab (Balard, A. ch. 57. 241), überschüssiges Cl gibt AgCl und HClO nach: $3Ag_2O + 12Cl + 3H_2O = 6AgCl + 6HClO$; überschüssiges Ag_2O oder Ag_2CO_3 geben mit Chlorwasser anfangs AgCl und HClO, die mit dem Ag_2O sodann sehr llösl. AgClO liefert; die Lsg. zerfällt im Dunkeln theilweise, bei 60° ganz nach: $3AgClO = 2AgCl + AgClO_3$ (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 103).

Silberchlorit $AgClO_2$ entsteht durch Fällen von $AgNO_3$ mit $KClO_2$, Lösen des Niederschlages in heissem H_2O und Abkühlen des Filtr.; gelbe Krystallschuppen; verpufft trocken bei 105° und durch konz. HCl, entflammt mit S gemengt, wird unter H_2O beim Kochen nicht zersetzt (Millon, A. ch. [3] 7. 329).

Silberchlorat $AgClO_3$ erhält man beim Einleiten von überschüssigem Cl zu in H_2O suspendirtem Ag_2O (Chenevix), absolut rein durch Zersetzung von AgClO (s. o.), Dekantiren der Flüss., die das zur Darstellung des Ag_2O oder Ag_2CO_3 benützte Alkali enthält, Waschen und neuerliches Behandeln des Niederschlages mit Cl unter Umschütteln, bis die Hauptmenge des Ag_2O gelöst ist. Die abgegossene, klare Lsg.

gibt, bei 60° stehen gelassen, AgCl und $AgClO_3$, das auf dem Wasserbade abgedampft, als weisses, in trockener wie feuchter Luft unveränderliches Pulver zurückbleibt; bei Gehalt an $AgClO_4$ hygroskopisch (Stas, Unters. über Proport. u. Atomg. 90). Durch Lösen von Ag_2O in wässeriger Lsg. von $HClO_3$ (Vauquelin, A. ch. **95**. 124).

Weisse, undurchsichtige, vierseitige Säulen (Vauquelin); tetragonal; Messungen bei Marignac (Rech. sur les formes cristall. Genève **1855**. 61), Wächter (J. pr. **30**. 330). SG. 4,430 (Schröder), S. 230°; unveränderlich an der Luft (Stas); zersetzt sich bei 270° in AgCl und O (Wächter, Chenevix); lösl. in 10 bis 12 Thln. kaltem H_2O (Vauquelin), in 8 bis 10 Thln. kaltem, in 2 Thln. heissem H_2O, wlösl. in Alk. (Chenevix), in 5 Thln. kaltem H_2O. auch lösl. in Alk. (Wächter). Gibt bei der Elektrolyse auf der Ag-Anode einen Ueberzug von schwarzem Ag_2O_2 (Gore, Ch. N. **50**. 150). Cl fällt aus der Lsg. AgCl, $HClO_3$ bleibt gelöst, HCl zersetzt unter Entwickelung von O; mit S gemengt explodirt es beim geringsten Drucke äusserst heftig (Chenevix); SO_2 in wässeriger Lsg. reduzirt zu AgCl; HNO_3 und Essigsäure zersetzen wie HCl (Chenevix, Stas).

$AgClO_3.KClO_3$ entsteht durch Erhitzen gleicher Mol. von $KClO_3$ und AgFl in wässeriger Lsg. im geschlossenen Rohre bei 100°; die vom ausgeschiedenen, schwarzen Ag abfiltr. Lsg. gibt Kryst. von $KClO_3$ und grosse, dicke, durchsichtige Kryst. des Doppelsalzes; AgCl entsteht auch über 200° nicht (Pfaundler, A. W. **46**. 2. Abth. 266).

Silberperchlorat $AgClO_4$ scheidet sich aus $HClO_4$ und Ag_2O beim Verdunsten der Lsg. als weisses Pulver ab (Serullas, A. ch. **46**. 347); aus $Ba(ClO_4)_2$ und Ag_2SO_4 (Groth, P. A. **133**. 226). S. 486° (Carnelley und O'Shea, Soc. **45**. 409), wird dabei nur wenig versetzt, erstarrt beim Erkalten krystallin., nahe bei Rothglut zersetzt es sich plötzlich. Die Lsg. bräunt sich am Lichte; das feste Salz ist an der Luft zerfliesslich, lösl. in starkem Alk. (Serullas l. c.), verhält sich bei der Elektrolyse wie $AgClO_3$ (Gore l. c.).

Silber und Brom.

Silberbromid.

AgBr; MG. 187,42; 100 Thle. enthalten 57,44 Ag, 42,56 Br.

Vorkommen. Natürlich als Bromsilber.

Bildung. Aus HBr und Ag schon bei Zimmer-T.; in 5 Tagen verbinden sich 53,85 % Br, bei 300° 93,11 %; die umgekehrte Wirkung von H auf AgBr verläuft sehr langsam (Potilitzin, B. **1881**. 2044). Aus Ag_2O-Salzen in Lsg. durch Fällung mit HBr oder lösl. Bromiden (Balard); aus einem Gemenge von HBr mit HCl oder Bromiden mit Chloriden fällt AgBr. AgCl wird durch KBr-Lsg. in AgBr über-

geführt; ebenso die andern unlösl. Ag-Salze mit Ausnahme von AgJ. AgCl wird über dem S. durch einen mit Br-Dampf beladenen Luftstrom in 1 bis 2 Stunden zersetzt, AgJ schon in 10 Min. (Julius, Fr. 1883. 523).

Eigenschaften. Natürliches AgBr kryst. in ziegelgelben bis olivengrünen, anscheinend regulären Formen; aus der Lsg. des gefällten in HBr in Octaëdern (Löwig), aus Lsg. in $Hg(NO_3)_2$ (Debray, C. r. 70. 995). Durch nicht überschüssigen HBr im Dunkeln bei gewöhnlicher T. gefälltes AgBr ist weiss; wird bei 60 bis 70°, in Berührung mit KBr-Lsg. bei gewöhnlicher T. dunkel citronengelb; am Lichte binnen wenigen Sekunden violett; bleibt unter H_2O mit einer Spur Br auch am Lichte unverändert; gelbes färbt sich am Lichte erst nach einiger Zeit, geschmolzenes auch im direkten Sonnenlichte nicht (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 157); wird durch das Licht nur sehr langsam verändert (Schultz-Sellack, B. 4. 211; 7. 386). SG. des natürlichen 5,8 bis 6; des gefällten 6,3534 (Karsten), 6,39 bis 6,52 (Schröder); des geschmolzenen 6,32 bis 6,49 (Schröder). Schmilzt beim Erhitzen zur röthlichen Flüss., erstarrt gelb, durchscheinend, hornartig (Balard); S. 420° (Kohlrausch, P. A. [2] 17. 642). Die Bildungswärme für Ag + Br = 27700 cal. (Berthelot, C. r. 86. 628, 787, 859, 920; 87. 575, 667); für Ag + Br (flüss.) = AgBr (kryst.) = 23700, AgBr (amorph) = 20700 bis 23700 (Berthelot, A. ch. [5] 29. 241): für (Ag,Br) = 22700 cal., für (Ag^2O,2HBr) = 90980 cal., für (Ag^2O,2HBrAq) = 51100 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381, 382). Bei der Verdrängung von J aus AgJ durch Br werden 7500 cal. entwickelt (Berthelot, C. r. l. c.). Das elektrische Leitungsvermögen beim S. ist grösser als das der H_2SO_4, der Widerstand $w.10^{-3} = 10$ für AgBr, wenn 14,5 für H_2SO_4; derselbe nimmt beim Erstarren stark und rasch zu (Kohlrausch l. c.); über die elektromotorische Kraft siehe Braun (P. A. [2] 17. 593). Die Löslichkeit in H_2O ist so gering, dass keine brauchbaren Zahlenwerthe erhalten werden (Cooke, Sill. [3] 21. 220). Lösl. in konz. HCl und konz. HBr (Löwig), kaum lösl. in verd. NH_3, llösl. in konz. NH_3; 100 Thle. NH_3 vom SG. 0,986 lösen bei 80° 0,051 bei 100° getrocknetes, sicher doppelt so viel frisch gefälltes (Pohl, A. W. 41. 2. Abth. 647); 1 g AgBr bedarf ca. 250 ccm 10%iger NH_3-Lsg.; in einer ammoniakalischen Lsg. von AgCl (1:50) unlösl., wird es aus NH_3-Lsg. durch AgCl verdrängt (Senier, Pharm. J. Trans. [3] 14. 1); über Löslichkeitskoeffizienten in 0,5 % und 10 % haltendem NH_3 siehe Longi (G. 13. 87); lösl. in heisser NH_4Cl-Lsg.; sehr wlösl. in $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $C_4H_4(NH_4)_2O_4$, am wenigsten in $(NH_4)NO_3$ (Wittstein), etwas lösl. in konz. Lsg. von KBr oder NaBr (Löwig), nicht sehr lösl. in $Na_2S_2O_3$, aus der Lsg. durch KBr fällbar (Field, Ch. N. 3. 17); lösl. in $Hg(NO_3)_2$ (Wackenroder).

Zustände des AgBr. Stas (A. ch. [5] 3. 289) unterscheidet deren sechs: 1. flockig, weiss, 2. flockig, gelb, 3. pulverförmig, intensiv gelb, 4. pulverförmig, weiss, perlartig, 5. körnig, weissgelb, 6. kryst. oder geschmolzen. Im flockigen oder pulverförmigen Zustande ist es in reinem H_2O, in mit H_2SO_4, HNO_3, Essigsäure versetztem H_2O bei T. zwischen 0 und 33° so gut als unlösl., in höheren T. merklich lösl.;

körniges, weissgelbes und weisses, perlartiges löst sich nur bei T. über 50°; obwohl die Löslichkeit bei 100° nur gering ist, ist sie doch bestimmbar; die Grenze der Nachweisbarkeit ist 1:10000000. Ueber molekulare Modifikationen nach Aussehen und Verhalten in der Photographie siehe de Pitteurs (Ch. C. **1884**. 411), Eder (J. **1883**. 258). Vogel, P. A. [2] **26**. 527); über das sogen. Photobromsilber Carey Lea (l. c. bei AgCl).

Im Lichte färbt sich mit Ueberschuss von $AgNO_3$, wie von KBr gefälltes AgBr unter Verlust von Br grauviolett, NH_3 zieht daraus AgBr aus, Ag bleibt zurück; HNO_3 verlangsamt, $AgNO_3$ beschleunigt die Zersetzung. Mit Ueberschuss von $AgNO_3$ gefälltes AgBr ist weniger zersetzlich als ebenso gefälltes AgCl, das mit Ueberschuss von KBr erhaltene dagegen zersetzlicher als entsprechendes AgCl (Vogel, P. A. **119**. 497); AgBr-Kollodium ist lichtempfindlich nahe bis zur Linie F, AgBr und AgJ enthaltendes bis E (Schultz-Sellack, B. **4**. 211; **7**. 386; Vogel l. c. **6**. 1302). Die Empfindlichkeit photographischer Platten ist abhängig nicht nur von der Absorptionsfähigkeit des betreffenden Ag-Salzes, sondern auch von den beigemengten Substanzen; nasse AgBr-Platten zeigen unter $AgNO_3$ Empfindlichkeit bis zur Mitte zwischen D und E, mit merklichem Maximum im Blau zwischen F und G; trockenes AgBr ist über D hinaus bis ins Orange empfindlich, zeigt im Blau eine viel schwächere Wirkung und langsame Abnahme gegen D zu; durch Zusatz von Korallin, das zwischen D und E stark absorbirt, wird die Platte im Gelb fast ebenso emfindlich wie im Blau, dazwischen unempfindlicher; durch Zusatz grüner Farbstoffe, die zwischen C und D absorbiren, wird es gegen rothe Strahlen empfindlich (Vogel, P. A. **150**. 453); über Schwankungen in der Wirkung des Lichtes an verschiedenen Tagen, zu verschiedenen Stunden, Zusamenhang derselben mit der Sonnenhöhe, Barometerstand, Feuchtigkeitsgrad der Luft siehe Vogel (B. **1874**. 88); über Empfindlichkeit für Ultrarot $\lambda = 7600$ bis 10750 vergl. Abney (Proc. R. Soc. **30**. 67); über Steigerung resp. Verminderung derselben durch Zusatz von NH_3, Säuren, Salze vergl. Eder (Wien. Anz. **1880**. 45); weiters Noël (C. r. **92**. 1108), Vogel (B. **1881**. 1024), Vogel (P. A. [2] Beibl. **6**. 489), über die Wirkung verschiedener Farbstoffe Eder (A. W. **94**. 2. Abth. 75), über die Vorgänge auf der Platte Abney (Ch. C. **1884**. 544), über Wirkung des Eosin Vogel (B. **1884**. 1196). Die Zersetzung von frisch gefälltem AgBr unter H_2O durch dreimonatliche Einwirkung des Sonnenlichtes bei steter Erneuerung der Oberfläche und gelegentlichem Wechsel des H_2O gibt nur 2,3 % Br als Verlust (Tommasi, Bl. [2] **37**. 291). Beim Erhitzen verliert bei 100° getrocknetes AgBr kaum an Gewicht (Stas); geschmolzenes AgBr zieht sich vom S. bis —60° zusammen (Rodwell, Proc. R. Soc. **31**. 291). H wirkt bei gewöhnlicher T. sehr langsam (Potilitzin l. c.); in angesäuerter Flüss. wirkt Natriumamalgam nicht ein, wohl aber der durch den galvanischen Strom entwickelte H (Tommasi, Bl. [2] **38**. 148); mit Zn und H_2SO_4 wird AgBr zersetzt (Balard); das weisse AgBr gibt bei gewöhnlicher T. schwärzlichgraues, auch purpurfarbenes Ag, das dunkelgelbe AgBr ganz weisses Ag (Stas). Cl führt in der Wärme in AgCl über, viel langsamer als AgJ (Berzelius, P. A. **14**. 565); unter H_2O befindliches wird sofort zersetzt (Berthier). HCl entwickelt bei 700° HBr (Haute-

feuille, Bl. [2] **7.** 203). Chloride wirken bei gewöhnlicher T. mässig ein, etwa 1 bis 3% Br werden durch Cl verdrängt; bei 4 Mol. KCl auf 1 AgBr bis 4,95% (Potilitzin, B. **1880.** 2044). HClO gibt AgCl, $AgBrO_3$, Br und Cl (Balard). Jodide wirken ein; über Geschwindigkeit der Wirkung siehe Potilitzin (B. **1883.** 3051). H_2SO_4 in der Wärme entwickelt Br, HNO_3 ist in Siedehitze ohne Wirkung (Balard). Die Sulfide von Bi, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu_2 zersetzen unter H_2O befindliches AgBr langsam und schwach (Malaguti und Durocher, C. r. **25.** 160).

Verbindungen des AgBr mit Salzen sind nicht bekannt; ob in der Lsg. von AgBr in konz. HBr, die ungefähr gleiche Mol. beider enthält, aus der jedoch beim Verdunsten krystallin., beim Verdünnen amorphes AgBr ausgeschieden wird, eine Verbindung anzunehmen ist, ist fraglich (Löwig). Ueber die bei der Einwirkung von 1 und 3 Mol. KBr auf AgBr entwickelten Wärmemengen vergl. Berthelot (A. ch. [5] **29.** 271).

Ag(Cl,Br). Natürlich als Embolit, kryst. regulär wie AgCl, findet sich auch derb; graugrün, dunkelgrau, harz- bis demantglänzend; SG. 5,31 bis 5,85; enthält auf 1 At. Br 0,33 bis 5,67 At. Cl; Analysen bei Domeyko (Miner. **1860.** 212), Müller (B.H.Z. **18.** 449), Richter (l. c.), Field (Soc. **10.** 239), Yorke (l. c. **4.** 149), Plattner (P. A. **77.** 134).

Silberhypobromit. Aus Ag_2O und Bromwasser entstehen AgBr und eine in AgBr und $AgBrO_3$ sich zersetzende Lsg. (Balard).

Silberbromat $AgBrO_3$. Entsteht durch Fällung von $AgNO_3$-Lsg. mit $HBrO_3$ oder $KBrO_3$ (Balard); mit $KBrO_3$ dargestellt enthält es $AgNO_3$ (Stas); wird rein erhalten aus völlig neutraler 1%iger Lsg. von Ag_2SO_4 mit 3%iger Lsg. von $KBrO_3$ oder aus 5%igen Lsgn. von $Ag_2S_2O_6$ und $KBrO_3$, Waschen des Niederschlages mit kaltem H_2O und Umkrystallisiren aus heissem H_2O (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. **35.** 82, 118).

Krystallisirt tetragonal; Krystallformen bei Marignac (A. Min. [5] **12.** 66); bei völligem Ausschluss von organischen Substanzen lichtbeständig, auch in kochender Lsg. im direkten Sonnenlichte beständig (Stas l. c.); unreines färbt sich am Lichte violett bis purpurfarbig; bei 150° getrocknet enthält es noch Spuren von H_2O, die erst beim Schmelzen entweichen (Stas); SG. 5,1983 bei 16° (Clarke, Sill. [3] **14.** 281); in H_2O und HNO_3 unlösl., in NH_3 lösl. (Löwig), wlösl. in H_2O (Rammelsberg, P. A. **52.** 94); über Löslichkeit in H_2O, NH_3 und HNO_3 vergl. auch Longi (G. **13.** 87). Ueber den S. erh. wird es unter Aufbrausen in AgBr und O zerlegt (Löwig), bei raschem Erhitzen unter Verpuffung und Verflüchtigung von etwas AgBr als gelbem Dampf (Rammelsberg l. c.); Zersetzung erfolgt einige Grade über dem S. regelmässig, manchesmal unter plötzlicher, heftigster Explosion (Stas); von Cl bei 50° in AgCl, BrCl und O zersetzt (Krutwig, B. **1881.** 304). HCl gibt AgCl (Rammelsberg), SO_2 reduzirt zu blassgelbem, später dunkelgrünlichgelbem, bei Ausschluss des Lichtes bei gewöhnlicher T., wie bei 100° unveränderlichem AgBr, das im Lichte unter Bildung von HBr rasch geschwärzt wird; durch Licht veränderte SO_2 bildet auch

bei völligem Lichtabschluss gelbes AgBr, die Flüss. färbt sich dunkel bis schwarz, enthält viel HBr, dem AgBr mischt sich Ag_2S bei (Stas, Proport. u. Atomgew. **1867**. 66).

Silberperbromat $AgBrO_4$ wird aus Lsg. von $AgNO_3$ durch $KBrO_4$ als in kaltem H_2O wlösl., in heissem reichlicher lösl. Niederschlag gefällt; kryst. aus heisser Lsg. in stark lichtbrechenden Nadeln (Kämmerer, J. pr. **90**. 190).

Silber und Jod.

Silberjodür. Ag_4J_2 oder Ag_2J soll nach Guntz (C. r. **112**. 861) aus Ag_4Fl_2 und HJ entstehen.

Silberjodid.

AgJ; MG. 234,20; 100 Thle. enthalten 45,97 Ag, 54,03 J.

Vorkommen. Natürlich als Jodsilber; neuerer Zeit auch zusammen mit Vanadinaten gefunden (Genth und vom Rath, Z. Kryst. **10**. 458).

Bildung. Aus Ag und J beim Erhitzen. HJ entwickelt mit Ag schon bei gewöhnlicher T. heftig H bis zur Sättigung der Flüss. mit AgJ; beim Erwärmen geht die Reaktion weiter, beim Erkalten scheiden sich Kryst. von wahrscheinlich einem Jodhydrat (vergl. unten), weiterhin von AgJ ab (Deville, C. r. **32**. 894); Ag verdrängt aus HJ bei gewöhnlicher T. den H, in 6 Tagen sind 96,5 % J mit Ag verbunden; die umgekehrte Reaktion verläuft sehr langsam (Potilitzin, B. **1881**. 2044). Ein Gemenge von HJ und HCl gibt mit Ag nur AgJ (Deville, C. r. **43**. 970). In wässeriger Lsg. von KJ, auch aus geschmolzenem KJ verdrängt Ag das K, KOH geht in Lsg. (Deville l. c.); bei freiem Luftzutritt bedeckt sich Ag-Blech in KJ-Lsg. allmählich mit Kryst. von AgJ; bei grösserer Konzentration der Lsg. werden die Kryst. grösser, in sehr konz. Lsg. entsteht AgJ.KJ (Ditte, C. r. **93**. 145). Beim Ueberleiten eines mit J-Dampf beladenen Luftstromes entsteht aus AgCl in 6 bis 10 Stunden, aus AgBr in 3 bis 4 Stunden AgJ (Julius, Fr. **1883**. 523). Aus Lsgn. von Ag-Salzen mit HJ oder lösl. Jodiden als Niederschlag; AgCl, AgBr, auch andere unlösl. Ag-Verbindungen werden durch KJ-Lsg. in AgJ übergeführt; konz. HJ wirkt ebenso auf AgCl (Deville l. c.). HgJ_2 gibt beim Kochen mit $AgNO_3$ aus dem entstehenden $Hg(NO_3)_2$ krystallisirendes AgJ (Field, Soc. **10**. 242).

Eigenschaften. Natürliches, ebenso künstliches AgJ kryst. hexagonal, isomorph mit Greenockit (CdS) (Descloizeaux, J. pr. **1854**. 870; v. Zepharovich, Z. Kryst. **4**. 119; Genth und v. Rath l. c.); kryst. im Momente des Erstarrens hexagonal (Lehmann, J. **1877**. 4), ist doppelbrechend, bei T. über 146° kryst. es quadratisch und ist ein-

fachbrechend; beim Uebergang von der hexagonalen in die kubische Form werden pro Mol. 1600 cal. gebunden (Mallard und Le Chatellier, C. r. **97.** 102); unter einem Drucke von 2475 kg pro 1 qcm und höherem tritt die quadratische Form schon bei 20° auf, bei derselben T. und niedrigerem Drucke die hexagonale (Mallard und Le Chatellier, C. r. **99.** 157). Natürliches ist citronengelb bis bräunlich, durchscheinend; künstliches kryst. bräunlichgelb bis ölgrün, diamantglänzend (Zepharovich l. c.); gefälltes ist amorph, blassgelb. SG. des natürlichen 5,609 (Genth und vom Rath); 5,5 bis 5,71 (Descloizeaux, J. **1867.** 44); des gefällten und geschmolzenen 5,0262 (Karsten), 5,614 (Boullay), 5,50 (Filhol), 5,91 (Schiff), 5,687 bei 0° (Deville), des kryst. 5,669 bei 14°, des amorphen, gepressten 5,596 (Damour). Dehnt sich zwischen — 10 und 70° beim Erkalten aus, zieht sich beim Erwärmen zusammen (Fizeau, C. r. **64.** 314, 771); zeigt in höherer T. drei verschiedene Zustände: 1. ist unterhalb 116° eine zerbrechliche, opake, grüngraue, krystallin. Masse; 2. zwischen 116° und dem S. von ca. 450° plastisch, zähe, amorph, röthlich, durchscheinend; 3. nach dem Schmelzen und Ausgiessen in kaltes H_2O eine amorphe, sehr zerbrechliche, gelbe, opake Masse; das Dichtigkeitsmaximum liegt bei ca. 116°, vor dem Uebergang aus dem amorphen in den krystallin. Zustand; beim Abkühlen von geschmolzenem AgJ tritt im Momente des Erstarrens eine beträchtliche Zusammenziehung, bei weiterem Abkühlen eine geringe, regelmässige Zusammenziehung, bei ca. 116° beim Uebergang aus dem amorphen in den krystallin. Zustand eine plötzliche Ausdehnung ein, unter 116° ist die Ausdehnung gering (Rodwell, Ch. N. **30.** 288; **31.** 4); die unter hohem Drucke eintretende Kontraktion beträgt 0,16, die unter gewöhnlichem bei 146° erfolgende nur 0,0157 Mallard und Le Chatellier l. c.); die Vol.-Abnahme zeigt sich vom S. nur bis 142°; bei dieser T. ist das Dichtigkeitsmaximum (Rodwell, Proc. R. Soc. **31.** 291). Ueber den Ausdehnungskoeffizienten von Gemengen von AgJ,PbJ_2 und AgJ,Cu_2J_2 bis $12AgJ,Cu_2J_2$ vergl. Rodwell, Proc. R. Soc. **32.** 23; **33.** 143). Schmilzt bei schwacher Rothglut (Berzelius), bei ca. 450° (Rodwell), bei 550° (Kohlrausch, P. A. [2] **17.** 642) zur, je nach der T., gelben, rothen, rothbraunen Flüss., die zur schmutziggelben, hornartigen (Stas), zur undurchsichtigen Masse von körnigem Bruche (Berzelius), zur glashellen Masse (Schultz-Sellack, P. A. **139.** 182) erstarrt, wird bei jedesmaligem Erhitzen dunkel. Erstarrungspunkt 540° (Kohlrausch l. c.). Der S. von Gemengen von AgJ, AgBr und AgCl schwankt zwischen 326° für 2AgJ,AgBr,AgCl und 383° für AgJ,2AgBr,AgCl; der von AgJ, Cu_2J_2 ist wie von $12AgJ,Cu_2J_2$ 514°, von 2 bis 4AgJ auf $1Cu_2J_2$ 493 bis 496°; der von AgJ,PbJ_2 350° (Carnelley und O'Shea, Soc. **45.** 409). Sublimirt, am besten mit Quarzpulver gemengt, bei Weissglut (Vogel). Ueber spez. Wärme des AgJ, auch mehrerer Doppelsalze desselben vergl. Bellati und Romanese (P. A. [2] **1882.** Beibl. 276, 590; **1883.** 572). Die Bildungswärme für Ag + J = 19700 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667); für (Ag,J) = 13800 cal., für $(Ag^2O,2HJ)$ = 102140 cal., für $(Ag^2O,2HJAq)$ = 63720 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 381, 382); nach späteren Versuchen von Berthelot (A. ch. [5] **29.** 241) für Ag + J = AgJ kryst. 14300 cal., für AgJ amorph 7700 bis 14300 cal. Das elektrische

Leitungsvermögen $w.10^{-3} = 4,9$, wenn für $H_2SO_4 = 14,5$; ein Gemenge von 1 AgJ und 1 AgCl zeigt beim S. = 246° $w.10^{-3} = 10$; beim Erstarren ändert sich der Widerstand nicht, bei 145°, der T. des Ueberganges vom amorphen in den krystallin. Zustand, wächst derselbe rapid (Kohlrausch, P. A. [2] **17**. 642). Ueber elektromotorische Kraft siehe Braun (P. A. [2] **17**. 593). In H_2O unlösl.; in NH_3 unter Lichterfärbung nur spurenweise (Rose, P. A. **31**. 583) lösl.; 1 Thl. AgJ löst sich in 2510 Thln. NH_3 vom SG. 0,96 (Martini, Schw. **56**. 154), in 2493 Thln. vom SG. 0,89 (Wallace und Lamont; Chem. Gaz. **1859**. 137); vergl. über Löslichkeit in H_2O, 0,5- und 10%igem NH_3, HNO_3 Longi (G. **13**. 87); konz. KJ-Lsg. löst ziemlich viel AgJ, das beim Verdünnen mit H_2O wieder fällt (Field, Ch. N. **3**. 17); KCl und NaCl-Lsg. lösen in der Kälte nicht, beim Kochen Spuren, die beim Erkalten wieder ausfallen (Field l. c.); in $Na_2S_2O_3$ schwierig lösl., auf Zusatz von KJ wieder fallend (Field); lösl. in $Hg(NO_3)_2$ (Preuss, A. **29**. 328), besonders beim Erwärmen, beim Abkühlen daraus kryst. (Debray, C. r. **70**. 995).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem AgJ zwischen Ag-Elektroden wird der Strom so geleitet, dass Ag durch die Kryst. ohne Strukturänderung derselben hindurchwandert (Lehmann, P. A. [2] **24**. 1; **38**. 396). Das Licht wirkt auf mit Ueberschuss von KJ gefälltes AgJ nicht ein, das mit Ueberschuss von $AgNO_3$ dargestellte, nach Stas $AgNO_3$-haltige, wird blassgrau, tief grünlich-schwarzgrau, ohne J zu verlieren; verd. Säuren verlangsamen die Wirkung; HNO_3 vom SG. 1,2 färbt wieder gelb, ohne Ag zu lösen, KJ färbt blassgelb, hebt die photochemische Empfindlichkeit ganz auf (Vogel, P. A. **119**. 497); das in einer Kollodiumschicht vertheilte AgJ erleidet durch das Licht eine molekulare Veränderung, bei Zusatz von Ricinusöl wird J frei; bei der Einwirkung des Lichtes soll Subjodid Ag_4J_2 entstehen (Reissig, A. W. **1865**. 2. Abth. 202); die Veränderungen sind nur molekulare (Carey Lea, Sill. [2] **40**. 109; **42**. 198); die empfindliche Substanz wird von Carey Lea als Photosalz bezeichnet (vergl. AgCl und AgBr); AgJ-Kollodium ist bis über G hinaus lichtempfindlich (Schultz-Sellack, B. **4**. 210); lichtunempfindliches AgJ wird in einer Atm. von O_3 empfindlich (Kaiser, Phot. Arch. **5**. 413; **6**. 263); es bleibt unempfindlich (Carey Lea, Sill. [2] **39**. 74); Reynolds (Ch. N. **27**. 33) erklärt die Lichtwirkung durch Annahme von dreiwerthigem J, schreibt AgJ als Ag.J = J.Ag, nimmt Auflösung der die J-At. verknüpfenden Bindungen, beim Entwickeln des Bildes Bildung eines Subjodides Ag_3J und Zersetzung desselben beim Fixiren unter Bildung von AgJ und Ausfallen von Ag_2 als Bild an. Ueber Lichtempfindlichkeit der einzelnen Silberhalogene allein und in Gemengen vergl. Schultz-Sellack (P. A. **143**. 161, 439), Vogel (B. **1873**. 88, 1498; **1874**. 545, 976; P. A. [2] Beibl. **7**. 536), Becquerel (C. r. **79**. 185), Carey Lea (Sill. [3] **13**. 369), Eder und Pizzighelli (A. W. **83**. 2. Abth. 144); über Absorption des Lichtes Draper (Sill. [3] **3**. 161); über Wirkungen des Spectrum Abney (Proc. R. Soc. **33**. 164), Eder (M. **6**. 1, 927); über Einfluss von Farben auf die Lichtwirkung Carey Lea (Sill. [3] **7**. 200); über die Wirkung von Sensibilisatoren Carey Lea (Sill. [3] **14**. 96). In Glühhitze unverändert (Schulze, J. pr. [2] **21**. 407). H zersetzt nur in der höchsten Weissglut und nur sehr unvollständig (Vogel, N. Rep. Pharm. **20**.

385); bei gewöhnlicher T. ist die Reaktion sehr langsam (Potilitzin, B. **1880.** 2044); in saurer Lsg. wird es durch Zn unvollständig, durch Fe vollständig zersetzt (Rose), auch bei Anwendung von Essigsäure (Jörgensen); Natriumamalgam wirkt in saurer Flüss. nicht, der galvanisch entwickelte H sofort (Tommasi, Bl. [2] **38.** 148). Cl färbt bei gewöhnlicher T. weiss, beim Erwärmen wird J frei (Berzelius, P. A. **14.** 558). HCl bildet bei 700° AgCl und theilweise in seine Bestandtheile zerfallenden HJ (Hautefeuille, Bl. [2] **7.** 203). HJ löst reichlich unter Bildung von $3AgJ.HJ.7H_2O$ (Berthelot, C. r. **91.** 1024). Jodide bilden Doppelsalze, so KJ,CaJ_2 (siehe unten). H_2SO_4 konz. verwandelt bei 180° (Ladenburg) unter Entwickelung von J in Ag_2SO_4, durch Zusatz von H_2O wird theilweise AgJ zurückgebildet (Brandes, Schw. **61.** 255). NH_3 färbt AgJ lichter, dabei wird NH_3 gebunden (Vogel, N. Rep. Pharm. **5.** 53; Carey Lea, Sill. [3] **15.** 379); eine Spur wird gelöst (Rose, P. A. **31.** 583). HNO_3 konz. zersetzt wie H_2SO_4; verd. ist ohne Wirkung (Brandes l. c.), H_3PO_4 ohne Wirkung (Brandes), Sb und Bi auch beim Kochen ohne Einfluss. KOH und NaOH färben bräunlich; selbst beim Kochen ist die Zersetzung unvollständig (Nacquet, Bl. **1860.** 27. Januar; Vogel); die durch KOH veranlasste graue Färbung ist nur die Folge einer molekularen Veränderung; die Färbung ist der des natürlichen AgJ ganz ähnlich (Vogel, N. Rep. Pharm. **20.** 129); beim Schmelzen mit KOH bilden sich Ag, KJ und O (Davy); die Zersetzung ist gleichfalls unvollständig (Vogel l. c.). Karbonate von K und Na sind nur von geringer, die von Ca, Sr, Ba, Mg ohne Wirkung. Ag-Streifen in geschmolzenes AgJ eingetaucht bedecken sich mit kryst. Ag (Gladstone und Tribe, Phil. Mag. [5] **11.** 508).

Verbindungen des AgJ. Mit HJ. Aus der warmen Lsg. von AgJ in HJ scheiden sich beim Erkalten grosse, farblose Krystallblättchen aus, die nach dem Befreien von der Mutterlauge rasch zersetzlich, wahrscheinlich ein Jodhydrat sind (Deville, C. r. **32.** 894); AgJ löst sich reichlich in HJ, dabei werden für $3AgJ + HJ$ (Gas) $+ 7H_2O$ (flüss.) 21600 cal. entwickelt; beim Stehen der Lsg. bilden sich durchsichtige, am Lichte und der Luft gelb werdende Blättchen, die der obigen Reaktionsgleichung entsprechen; es scheint noch ein anderes, in HJ llösl. Jodhydrat zu existiren (Berthelot, C. r. **91.** 1024).

AgJ.KJ entsteht durch Lösen von AgJ in konz. kalter, noch leichter in heisser KJ-Lsg.; kryst. beim Abkühlen in weissen Nadeln, die lösl. in heissem Alk., daraus in weissen Nadeln kryst., beim Trocknen gelb, am Lichte blau werden (Boullay, A. ch. **34.** 377); beim Schmelzen von mit J ges. KOH im Ag-Tiegel und Lösen in H_2O geht viel Ag in Lsg., das durch viel H_2O als AgJ abscheidbar (Anthon, Rep. **43.** 174); auf Zusatz von J zu einer Lsg. von 1 Mol. AgJ in 1 Mol. KJ scheidet sich AgJ ab; aus einer Lsg., die AgJ auf 3KJ und 8J enthält, kryst. AgJ.KJ, dann $KJ.J_2$, zuletzt $AgJ.4KJ.4J_2.5H_2O$; schwarze Kryst., von eigenthümlichem Glanze, die sehr zerfliesslich über H_2SO_4 verwittern (Johnson, Soc. **33.** 183). Die Bildungswärme für $AgJ + KJ = -1800$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 271).

AgJ.2KJ. Heisse, konz., theilweise mit AgJ ges. Lsg. von KJ gesteht beim Abkühlen zur weissen, in der Wärme sich verflüss. Krystall-

masse (Boullay l. c.); nach Wells, Wheeler und Penfield (Sill. [3] **46**. 155) rhombische Kryst. mit $AgCl_2.2CsCl$ und $AgJ.2RbJ$ isomorph. Berthelot (l. c.) hat die Bildungswärmen von $2AgJ + 3KJ = -700$ cal., von $AgJ + 2KJ + 0,5H_2O = 0$, von $AgJ + 3KJ = -900$ cal., von $AgJ + 3KJ + 0,5H_2O = -1900$ cal. gefunden.

Silberjodat.

$AgJO_3$; MG. 282,08; 100 Thle. enthalten 41,00 Ag_2O, 59,00 J_2O_5.

Bildung. Bei der Einwirkung von J, auch in alkoholischer Lsg. (Weltzien), auf überschüssiges Ag_2O oder $AgNO_3$ (Weltzien; Nacquet, Bl. **1860**. 27. Januar). Durch Fällung von $AgNO_3$ mit HJO_3 (Gay-Lussac, Gilb. **49**. 255; Ladenburg, A. **135**. 1), mit $NaJO_3$ (Rammelsberg, P. A. **44**. 572); ist so dargestellt $AgNO_3$-haltig, wird desshalb zweckmässig dargestellt durch Fällen von Ag_2SO_4 mit HJO_3 oder KJO_3, von $Ag_2S_2O_6$ mit KJO_3, Waschen des Niederschlages mit heissem H_2O und Trocknen bei 130° (Stas), 150° (Ladenburg) in einem von organischen Substanzen freien Luftstrom; die Lsgn. sollen nur 2,5%ige sein (Stas).

Eigenschaften. Weisser Niederschlag (Gay-Lussac); kryst. aus der Lsg. in NH_3 in kleinen, lebhaft glänzenden, rektangulären Säulen, frei von NH_3 (Rammelsberg); die Kryst. scheinen monoklin zu sein (Marignac, A. Min. [5] 9. 51). SG. 5,4023 bei 16,5° (Clarke, Sill. [3] **14**. 281). Enthält bei 200° noch hygroskopisches H_2O (Millon, A. ch. [3] **9**. 400); ist bei 130° wasserfrei (Ladenburg). Schmilzt beim Erhitzen unter geringer Zersetzung, erstarrt milchweiss (Stas); zerfällt in höherer T. in AgJ und O (Benckiser, A. **17**. 255; Rammelsberg). Nicht unlösl. in H_2O (Rose), lösl. in NH_3 (Gay-Lussac), durch HNO_3 aus solcher Lsg. nur theilweise fällbar (Rose); in HNO_3 nur schwierig lösl. (Benckiser), in heisser HNO_3 unzersetzt lösl. (Nacquet); vergl. Longi (G. **13**. 87).

Am Lichte unverändert, schwärzt sich bei Gegenwart von organischen Substanzen (Stas). Cl zersetzt es in T. über 50° in $AgCl, JCl_3$ und O (Krutwig, B. **1881**. 304). HCl-Lsg. wirkt nach: $AgJO_3 + 6HCl = AgCl + JCl_3 + Cl_2 + 3H_2O$ (Filhol), J macht J_2O_5 frei (Nacquet), konz. Lsg. von KJ löst es, HCl fällt aus der Lsg. AgJ nach: $AgJO_3 + 6KJ + 6HCl = AgJ + 6KCl + 6J + 3H_2O$ (Ladenburg). SO_2 fällt aus der Lsg. in NH_3 AgJ (Gay-Lussac); H_2SO_4 konz. zersetzt selbst bei 300° nur zu Ag_2SO_4 und J_2O_5; bei Gegenwart von organischen Substanzen entstehen bei 170° schon CO_2 und H_2O; überschüssiges $AgJO_3$ gibt dabei HJ und J, keine SO_2 (Ladenburg). KOH zersetzt rasch, in der Kälte (Nacquet).

Silberperjodate.

Ueber die Konstitution der zahlreichen Salze vergl. bei Ueberjodsäure (Bd. I).

$5Ag_2O.J_2O_7$ entsteht beim Vermischen möglichst neutraler Lsgn. von Ag-Salzen und Perjodaten (Rammelsberg, P. A. 124. 386); mit KJO_4, $K_4J_2O_9$, K_3JO_5 und überschüssigem $AgNO_3$ entsteht kein konstant zusammengesetztes Salz (Ihre, Om öfverjodsyrans mättningskapacitet 1869. 20). Durch langes Behandeln von $2Ag_2O.J_2O_7.H_2O$ mit kochendem H_2O (Rammelsberg), wobei es sich zinnoberroth, dunkelbraun, fast schwarz färbt, Gas entwickelt; die abgegossene Flüss. scheidet kryst. $AgJO_3$ ab (Ihre l. c.). Durch Einwirkung von $AgNO_3$ auf $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ in kalter Lsg. Braunschwarz, fast schwarz (Rammelsberg), unter dem Mikroskope homogene, schwarze, abgerundete Körner (Ihre), H_2O-frei, bei 200° noch nicht zersetzt; schmilzt in höherer T., zerfällt dabei in ein Gemenge von Ag und AgJ (Rammelsberg); llösl. in NH_3, nach dem Trocknen schwieriger lösl.; lösl. in HNO_3, daraus kryst. $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ (Rammelsberg).

$4Ag_2O.J_2O_7$ bildet sich bei Einwirkung von NH_3 auf $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ nach: $2(2Ag_2O.J_2O_7) + 2NH_3 + H_2O = 4Ag_2O.J_2O_7 + 2(NH_4)JO_4$ (Lautsch, J. pr. 100. 75); durch Neutralisation der Lsg. desselben Salzes in HNO_3 mit NH_3 und Erwärmen der Flüss. mit dem Niederschlage (Rammelsberg, B. 2. 19); auch durch Fällen der Lsg. mit $AgNO_3$, so lange Niederschlag entsteht, Abgiessen der Lsg. und Fällen mit NH_3 (Lautsch l. c.). Schwarzes Pulver, das beim Glühen in Ag, AgJ und O zerfällt, unlösl. in NH_3, schwerlösl. in HNO_3 (Lautsch l. c.).

$3Ag_2O.J_2O_7$ wird durch längeres Kochen von $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ mit H_2O oder durch Fällen eines Perjodates mit $AgNO_3$ erhalten. Schwarzbraun, krystallin., bei 140° von konstantem Gewichte, hinterlässt beim Glühen Ag und AgJ (Fernlundh, J. 1867. 166); nach Rammelsberg (B. 2. 18) ein Gemenge von $5Ag_2O.J_2O_7$ und $2Ag_2O.J_2O_7.H_2O$.

$5Ag_2O.2J_2O_7$ entsteht bei Einwirkung eines Ueberschusses von $AgNO_3$ auf $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$, so dass nach dem Erwärmen noch Ag in Lsg. ist, nach: $2(2Ag_2O.J_2O_7) + 10AgNO_3 + H_2O = 5Ag_2O.J_2O_7 + 8NaNO_3 + 2HNO_3$ (Lautsch l. c.); nach mehrtägigem Waschen ist das Salz frei von HNO_3. Schwarzes Pulver; bei 150° verliert es nichts (Rammelsberg); schmilzt unter Glühhitze zur braunen Masse, hinterlässt beim Glühen Ag und AgJ; unlösl. in NH_3, geht durch HNO_3 allmählich in $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ über (Lautsch).

$2Ag_2O.J_2O_7.H_2O$ bildet sich aus dem folgenden Salz mit $3H_2O$ bei 100° oder beim Behandeln mit warmem H_2O, wobei nichts gelöst wird. Dunkelrothbraune Masse, als Pulver schön roth (Ammermüller und Magnus, P. A. 28. 516); deutlich krystallin., fast schwarzes Pulver (Rammelsberg); bei 125° (Fernlundh l. c.), bei 150° (Rammelsberg) wasserfrei; zerfällt beim Glühen in Ag, AgJ und O (Ammermüller und Magnus); geht beim Kochen mit H_2O in $5Ag_2O.J_2O_7$ (Rammelsberg), $3Ag_2O.J_2O_7$ (Fernlundh) über.

$2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$ entsteht durch Fällung von $AgNO_3$ mit der Lsg. von $Na_4J_2O_9$ in HNO_3, Auswaschen des Niederschlages mit HNO_3-haltigem H_2O und Krystallisation aus warmer, verd. HNO_3. Strohgelbe, glänzende, am Lichte grau werdende Kryst. (Lautsch; Rammelsberg; Ammermüller und Magnus); hexagonal (Fernlundh; Rammelsberg, da auch Messungen; P. A. 134. 384); mit $Na_4J_2O_9.4H_2O$ isomorph (Nordenskjöld, Isomorphie 12). Verliert

unter siedendem H_2O 2 Mol. H_2O, wird dabei rothbraun, bei 125° den Rest (Fernlundh); verliert bei 100° allmählich fast das ganze H_2O (Rammelsberg; Ihre), gibt bei vorsichtigem Erhitzen Ag und $AgJO_3$, beim Glühen Ag, AgJ und O (Rammelsberg). In warmer HNO_3 lösl., wie das Salz mit $1H_2O$; aus der Lsg. kryst. stets das Salz mit $3H_2O$; beim Abdampfen der HNO_3-Lsg. kryst. $Ag_2O.J_2O_7$ (Ammermüller und Magnus); NH_3 fällt aus ihr das Salz mit $3H_2O$ (Lautsch).

$Ag_2O.J_2O_7$ wird durch Abdampfen der Lsg. des vorigen in warmer HNO_3 als wasserfreie, pomeranzengelbe Kryst. erhalten, die unter kaltem H_2O in $2Ag_2O.J_2O_7.3H_2O$, unter heissem in $2Ag_2O.J_2O_7.H_2O$ übergehen; beim Kochen bilden sich auch Spuren von $AgJO_3$; zerfällt beim Erhitzen in AgJ und O (Ammermüller und Magnus).

Silber und Fluor.

Silbersubfluorid.

Ag_4Fl_2; MG. 468,76; 100 Thle. enthalten 91,87 Ag, 8,13 Fl.

Fein vertheiltes Ag färbt sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit ges. Lsg. von AgFl goldgelb unter Bildung von Ag_4Fl_2. Krystallin., bronzeähnliches Pulver, das mit H_2O unter Entwickelung von 2730 cal. in AgFl und Ag zerfällt; an feuchter Luft erfolgt die Zersetzung langsam. Die Bildungswärme berechnet sich für $Ag_2 + Fl$ (Gas) = 24000 cal., für Ag + AgFl (fest) = — 700 cal. (Guntz, C. r. **110**. 1337).

Silberfluorid.

AgFl; MG. 126,72; 100 Thle. enthalten 84,95 Ag, 15,05 Fl.

Bildung. Durch Lösen von Ag_2O oder Ag_2CO_3 in wässeriger HFl und Abdampfen in Pt-Gefässen (Gay-Lussac und Thénard); metallisches Ag wird von HFl nicht angegriffen. Ueber Bildung aus $AgFl.2H_2O$ siehe dort.

Eigenschaften. Ausserordentlich zerfliessliche (Berzelius, P. A. **1**. 35), gelbbraune Masse (Gore, Proc. R. Soc. **18**. 157); aus wässeriger Lsg. zum Theil als H_2O-haltiges Salz, zum Theil als H_2O-freie, amorphe Masse (Gore l. c.); durch Abdampfen im Vakuum bei Lichtabschluss klare, gelbe, schwer zerbrechliche Masse, ähnlich geschmolzenem AgCl (Moissan, J. Ph. Ch. [5] **23**. 329). SG. 5,852 bei 15,5° (Gore l. c.). Schmilzt unter sichtbarer Rothglut (Gore), bei 435° (Moissan) zur glänzenden, pechschwarzen Flüss. (Gore), erstarrt zur schwarzen, hornartigen, bei langsamem Abkühlen krystallin. Masse (Gore), zur glänzenden, klingenden, etwas dehnbaren, blätterig-strahligen Masse (Unverdorben, N. Tr. 9. 1, 34); erstarrtes AgFl lässt

sich nicht pulvern, mitunter zu Platten zerschlagen, wie Pb mit der Scheere schneiden (Pfaundler, A. W. 46. 2. Abth. 259); schmelzendes AgFl leitet den Strom, wie ein Metall, ohne Gasentwickelung (Gore). Die Bildungswärme für $Ag_2O + 2HFl$ (Gas) $= 2AgFl + H_2O$ ist 32800 cal., für $AgCl + HFl$ — 12900 cal., für $0,5Ag_2SO_4 + HFl$ — 9200 cal. (Guntz, A. ch. [6] 3. 5). Lösl. in 0,55 Thln. H_2O von 15,5° unter Wärmeentwickelung zur alkalischen Flüss. von SG. 2,61; die Lsg. zeigt Uebersättigung, erstarrt beim Berühren mit Pt (Gore).

In trockener Luft ist AgFl bei Rothglut beständig, in feuchter wird es rasch unter Abscheidung von Ag zersetzt (Gore l. c.); aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen dargestelltes enthält Ag, HFl entweicht (Pfaundler); wird nach einiger Zeit an der Luft durch Bildung von Ag_4Fl_2 (siehe oben) unlösl. (Moissan l. c.). Am Lichte ist trockenes Salz unveränderlich (Gore). Vom Strome eines Smee'schen Elementes wird die wässerige Lsg. sehr leicht zersetzt (Gore, Ch. N. 50. 150); geschmolzenes AgFl leitet wie ein Metall. H zersetzt weder trockenes Salz im Sonnenlicht, noch gelöstes bei gewöhnlicher T., bei beginnender Rothglut dagegen vollständig; O ist auf das feste Salz in Rothglut, auch auf die wässerige Lsg. ohne Wirkung. Cl zersetzt beim Schmelzen vollständig; die wässerige Lsg. wird zersetzt nach: $8AgFl + 8Cl + 4H_2O = 5AgCl + 3AgOCl + 8HFl + O$ oder $= 7AgCl + AgClO_3 + 8HFl + O$; HCl, wenn trocken, zersetzt bei 15,5° nur oberflächlich, geschmolzenes dagegen vollständig; Br wirkt weder bei gewöhnlicher noch etwas höherer T. ein, zersetzt in Rothglut vollständig; J gibt beim Erhitzen AgJ.JFl; HFl bildet bei 13° ein bei gelindem Erhitzen zersetzliches, saures Salz. S gibt beim Erhitzen Ag_2S und Schwefelfluorid. SO_2 ist bei beginnender Rothglut ohne Wirkung; S_2Cl_2 in Dampfform gibt AgCl, Ag_2S und Schwefelfluorid; N ist in Rothglut auf festes Salz, wie auf gelöstes ohne Wirkung; von trockenem AgFl werden 844 Vol. NH_3 absorbirt, geschmolzenes wird dadurch zersetzt; N-O-Verbindungen sind ohne Wirkung (Gore, Ch. N. 23. 13; 24. 23, 291); PCl_3, PCl_5, $POCl_3$ geben AgCl (Moissan); C zersetzt nicht, ebenso wenig CO, CO_2, $(CN)_2$, HCN; Leuchtgas gibt in Rothglut Ag, HFl und CFl_4; CCl_4 und C_2Cl_6 geben AgCl; CS_2 in Dampfform zersetzt nach: $4AgFl + CS_2 = 2Ag_2S + CFl_4$ (Gore l. c.); Si zersetzt, B nicht; SiO_2 gibt beim Schmelzen $SiFl_4$, Ag und O; B_2O_3 zersetzt mit Heftigkeit (Pfaundler), $SiCl_4$ und BCl_3 geben AgCl (Moissan).

AgFl.H_2O bildet sich beim Verdunsten einer neutralen, auch alkalischen Lsg. von Ag_2O in wässeriger HFl im Vakuum; nach Frémy (A. ch. [3] 47. 39) bilden sich je nach der T. kleine, gelbliche Würfel, die im Vakuum nur einen Theil des H_2O verlieren, beim Erhitzen unter Entweichen von HFl und O ein Gemenge von Ag und AgFl geben, oder farblose Prismen, die im Vakuum alles H_2O, zum Theil auch HFl verlieren, daneben AgFl und AgFl.Ag(OH) geben; nach Marignac (A. Min. [5] 12. 21) bilden sich nur ziemlich grosse, zerfliessliche, quadratische Kryst., die sich bei der geringsten T.-Erhöhung gelbbraun färben. Durch Lösen von wasserfreiem AgFl wird zum Theil wasserfreies, zum Theil wasserhaltiges Salz erhalten (Gore, Proc. R. Soc. 18. 157).

Die Lsg. schmeckt metallisch, schwärzt die Haut (Gay-Lussac und Thénard). Bei der Elektrolyse wird am — Pol ein Gas entwickelt, das die Ag-Elektroden rasch zersetzt. H, O, N sind ohne Wirkung (Gore, Ch. N. 23. 13), HCl (Gay-Lussac und Thénard), HBr, HJ (Gore) fällen die respektiven Ag-Verbindungen, $HClO_3$ fällt nicht, $HBrO_3$ und HJO_3 fällen reichlich, NH_3 zersetzt die konz. Lsg.; ein Gemenge von CO und CO_2 fällt einen braunen Niederschlag, $(CN)_2$ fällt gleichfalls, Si scheidet kryst. Ag ab (Gore); fixe Alkalien zersetzen (Gay-Lussac und Thénard), B und B_2O_3 nicht (Gore).

$AgFl.2H_2O$ wird beim Stehen einer konz. AgFl-Lsg. als glashelle, harte, parallel mit einander verwachsene Prismen erhalten (Pfaundler l. c.). Die Bildungswärme für $AgFl + 2H_2O = 4900$ cal., die Lösungswärme in einer grossen Menge H_2O bei $10^0 = -1500$ cal. (Guntz, C. r. 98. 819). Ziemlich unbeständig; an feuchter Luft fast so zerfliesslich als $CaCl_2$, gibt beim Stehen über H_2SO_4, besonders im Vakuum, HFl und H_2O ab, wird oberflächlich von ausgeschiedenem Ag schwarz und geht in AgFl.Ag(OH) über (Pfaundler l. c.).

Verbindungen des AgFl. **AgFl.HFl** entsteht beim Lösen von Ag_2O in einem grossen Ueberschusse von HFl; beim Verdunsten kleine, braune, sehr saure, zerfliessliche Kryst., deren Lsg. zur Sättigung Ag_2O bedarf (Frémy l. c.); aus HFl und AgFl bei 13^0 als beim gelinden Erhitzen zersetzliches Salz (Gore, Proc. R. Soc. 18. 157).

AgFl.Ag(OH) wird beim Eindampfen einer neutralen Lsg. von frisch gefälltem Ag_2O in HFl in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade nach vorangegangener Abscheidung eines dünnen Häutchen von metallischem Ag als messinggelbe, flimmernde Kryst., schwierig rein, erhalten; zersetzt sich mit H_2O, auch über H_2SO_4 (Unverdorben, N. Tr. 9. 1, 34). Geschmolzenes AgFl bedeckt sich beim Aufbewahren in nicht ganz trockenen Gefässen unter Abgabe von HFl mit gelben Kryst., die auch in feuchter CO_2 entstehen; in H_2O lösl. unter Abscheidung von Ag_2O. CO_2 fällt aus der Lsg. Ag_2CO_3 (Pfaundler l. c.).

Silber und Schwefel.

Silbersubsulfid wird aus den mit H_3PO_3 und Weinsäure aus Ag_2O-Salzen dargestellten Salzen des angeblichen Ag_4O durch Na_2S oder $(NH_4)_2S$ gefällt (von der Pfordten, B. 1887. 1458); aus Ag_4Fl_2 mit H_2S (Guntz, C. r. 112. 861). Tiefschwarzer, amorpher, leicht zu dekantirender und filtrirbarer Körper, llösl. in warmer, verd. HNO_3, auch in konz. H_2SO_4 ohne Abscheidung von S (Unterschied von Ag_2S). Aus der Lsg. von Ag_4S in heisser HCl fällt H_2O weisses AgCl, aus der von Ag_2S dunkles AgCl; konz. KCN löst beide Sulfide ganz gleich. Die Lsg. von Ag_4S wird durch H_2SO_4 weiss, die von Ag_2S schwarz gefällt; in $KMnO_4$ und H_2SO_4 löst sich Ag_4S ohne Abscheidung von S; beim Stehen unter H_2O, auch beim Trocknen zerfällt es in $Ag_2S + Ag_2$ (von der Pfordten l. c.).

Silbersulfid.

Ag_2S; MG. 247,30; 100 Thle. enthalten 87,07 Ag, 12,93 S.

Vorkommen. Natürlich als Silberglanz oder Argentit, Daleminzit und Akanthit; über Vorkommen des Ag_2S in Verbindungen siehe unten.

Bildung. Durch Erhitzen von Ag in S-Dampf und Vertreiben des überschüssigen S in einem Strome von N oder von O und HCl-freier CO_2 (Stas, Bl. de l'Acad. de Belg. [2] 9. 253); beim Leiten von mit N gemischtem S-Dampfe über rothglühendes Ag als kleine, farrenkrautartig gruppirte, reguläre Kryst., ohne dass Schmelzung eintritt; bei längerem Erhitzen wird die Zahl der Kryst. kleiner, sie selbst jedoch bedeutend grösser (Margottet, C. r. 85. 1142). In CS_2 gelöster S vereinigt sich mit Ag so gut wie nicht (Obach, J. pr. [2] 18. 258); beim Erhitzen von Ag mit S und H_2O entsteht amorphes Ag_2S (Geitner, A. 129. 350). Durch Zusammenpressen eines Gemenges von Ag und S unter 7000 Atm. vereinigen sich durch eine Pressung 4,51%, durch zwei 12,43%, durch vier 46,74%, durch sechs 69,41% des Gemenges (Spring, Bl. [2] 41. 492). Durch Erhitzen von mit S geschichteten Ag-Platten. Beim Erhitzen von Ag im H_2S-Strome (Stas l. c.); bei absolutem Ausschluss von Feuchtigkeit wirken Ag und H_2S bei gewöhnlicher T. nicht auf einander (Cabell, Ch. N. 50. 208), aus AgCl bildet sich in Glühhitze regulär kryst. Ag_2S (Durocher, C. r. 32. 823), auch Ag_2SO_4, Ag_3AsO_4, Ag_2CO_3 geben im Rose'schen Tiegel Ag_2S (Carnot, C. r. 89. 167). Durch Fällen gelöster Ag-Salze mit H_2S oder löslichen Sulfiden; auch aus in H_2O suspendirtem Ag_2O; Gummi arabicum enthaltende Lsgn. werden nicht gefällt (Lefort und Thibault, Ph. J. Trans. [3] 13. 301). Beim Schmelzen von Ag mit K_2S_5 und Ausziehen der Schmelze mit H_2O; $(NH_4)_2S$ färbt Ag bei gewöhnlicher T. bleigrau, nach 6 Wochen bildet sich eine leicht abspringende, krystallin. Kruste von Ag_2S (Priwoznik, A. 164. 46). Beim Erhitzen von $C_2H_3AgO_2$ mit $(NH_4)SCN$ auf über 180° bilden sich akanthitähnliche Krystallnadeln (Weinschenk, Z. Kryst. 17. 486). Aus Ag und $AgNO_3$ mit SO_2 bei 200° in mikroskopischen, regulären Kryst.

Eigenschaften. Argentit kryst. regulär, findet sich auch baum-, faden-, netzförmig; metallglänzend; SG. 7,196 bis 7,365. Analysen bei Klaproth (Beitr. 1. 158), Lindaker (Vogl, Mineralreichthum Joachimsthals 1857. 78); Daleminzit kryst. rhombisch, isomorph mit Cu_2S; SG. 7,044 bis 7,049 (Breithaupt, B. H. Z. 21. 98; 22. 44); Akanthit gleichfalls rhombisch, SG. 7,16 bis 7,326 (Kenngott, P. A. 95. 462; Dauber, A. W. 39. 2. Abth. 685). Künstliches Ag_2S kryst. nach Umständen regulär oder rhombisch, gefälltes ist amorph. Kryst. ist schwärzlich-bleigrau, gefälltes schwarz, schmilzt leicht. Die Bildungswärme für 1 Aeq. $Ag_2O + H_2S = 27900$ cal. (Berthelot, C. r. 78. 1175), für $(Ag^2,S) = 5340$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 381), für $Ag^2N^2O^6Aq,H_2SAq) = 47630$ cal. (Thomsen, J. pr. [2] 19. 1), dieselbe nach Favre und Silbermann $= 57520$ cal.

H in Glühhitze zersetzt in Ag und H_2S (Rose); gibt beim Erhitzen an der Luft Ag und SO_2, bei gelindem Rösten auch etwas Ag_2SO_4 (Larranaga, Gilb. 22. 304). Wasserdampf in Glühhitze gibt H_2S und etwas Ag (Regnault), Cl zersetzt in der Kälte nicht, in der Hitze langsam (Rose, P. A. **42**. 540; Fellenberg l. c. **50**. 72), SO_2-Lsg. verändert nicht (Berthier). NH_3 löst es nicht, aus AgCl-haltigem wird etwas gelöst (Gredy, C. r. **14**. 757). HNO_3 löst unter Abscheidung von S; KCN löst, schon bei gewöhnlicher T. (Skey, Ch. N. **36**. 36), die Lsg. wird durch sehr viel K_2S schwarz gefällt, auch durch HCl (Hahn, B. H. Z. **29**. 66). Pb gibt beim Schmelzen Ag und PbS, $CuCl_2$-Lsg. zersetzt nicht (Karsten-Boussingault); bei Gegenwart von NaCl entstehen AgCl und CuS (Boussingault, A. ch. **51**. 350), scheint auch ohne NaCl so zu wirken (Skey l. c.). Ag schmilzt in allen Verhältnissen damit zusammen; gibt den sogen. Niello. Hg zersetzt nur sehr langsam unter Bildung von HgS (Skey), $Hg(NO_3)_2$ ist ohne Wirkung (Wackenroder); Fe wirkt wie Pb.

Verbindungen des Ag_2S mit Sulfiden. **$2Ag_2S.P_2S$** wird durch Glühen von $2Ag_2S.P_2S_3$ und $2Ag_2S.P_2S_5$ als dunkelbraunes Pulver erhalten (Berzelius, A. 46. 254).

$Ag_2S.P_2S$ entsteht durch Behandeln von aus AgCl mit Zn und H_2SO_4 reduzirtem und bei gewöhnlicher T. getrocknetem Ag mit P_2S und ganz gelindes Erwärmen im H-Strome als schwarze, gepulvert dunkelviolettbraune Masse, die beim Erhitzen in der Retorte in die Komponenten zersetzt wird (Berzelius).

$2Ag_2S.P_2S_3$ bildet sich aus Ag, P und S beim Erhitzen im H-Strome unter äusserst heftiger Reaktion. Grauer Klumpen, zerrieben ein hellgelbes Pulver, das beim Erhitzen in S und $2Ag_2S.P_2S$ zerfällt (Berzelius).

$2Ag_2S.P_2S_5$ entsteht beim Erhitzen von $Ag_2S.P_2S$ mit 4 At. S als bräunlich-pomeranzengelbe, gepulvert sattgelbe Masse, die beim Glühen unter Luftabschluss in $2Ag_2S.P_2S$ übergeht (Berzelius).

$12Ag_2S.As_2S_3$ fällt aus NH_3-Lsg. von AgCl mit Lsg. von As_2S_3 in KOH als dunkelgelber Niederschlag (Berzelius, P. A. **7**. 150).

$3Ag_2S.As_2S_3$ kommt natürlich als Proustit oder lichtes Rothgültigerz vor; kryst. hexagonal, cochenilleroth, diamantglänzend. SG. 5,42 bis 5,56; Analysen bei Field (Soc. **12**. 12), Rose (P. A. **15**. 472). Entsteht durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Feuererscheinung; cochenillerothe Masse, die im H-Strome As_2S_3 und As entwickelt (Wöhler, A. **27**. 159); durch Zersetzung einer Ag-Salzlsg. mit Na_3AsS_3 bei Gegenwart von $NaHCO_3$ oder von $Ag_2S.As_2S_3$ mit $NaHCO_3$ bei 250 bis 350° als rothe, durchsichtige Kryst. (Sénarmont, A. ch. [3] **32**. 129).

$2Ag_2S.As_2S_3$ bildet sich beim Erhitzen von $Ag_2S.As_2S_3$; schwarz, gepulvert hellbraun, beim Erhitzen bei Luftabschluss unveränderlich (Berzelius).

$Ag_2S.As_2S_3$ entsteht durch Fällung von Na_3AsS_3 mit $AgNO_3$ als hellbrauner, bald schwarz werdender Niederschlag, der beim Erhitzen bei Luftabschluss As_2S_3 entwickelt und in das vorige übergeht (Berzelius).

$2Ag_3AsS_3.Ag_3AsS_4$, natürlich als Xanthokonit, **ist hexagonal;**



dunkelroth bis nelkenbraun, SG. 5 bis 5,2. Analyse bei Plattner (P. A. **64**. 275).

$3Ag_2S.As_2S_5$. Die Lsg. von $AgNO_3$ färbt sich mit Na_3AsS_4 und Na_2HAsS_4 zuerst dunkelbraun, sodann fällt ein schwarzer Niederschlag, der als Pulver braun ist, beim Erhitzen an der Luft in Ag_2S übergeht, bei Luftabschluss ohne Zersetzung schmilzt und zum grauen, metallglänzenden Kuchen erstarrt (Berzelius l. c.).

$5Ag_2S.Sb_2S_3$, natürlich als Stephanit, ist rhombisch; metallglänzend, eisenschwarz, SG. 6,27. Analysen bei Rose (P. A. **15**. 474), Kerl (B. H. Z. **1853**. Nr. 2), Weissenbach (J. techn. Ch. **10**. 209).

$3Ag_2S.Sb_2S_3$, natürlich als Pyrargyrit, ist hexagonal (Sella, Accad. Sc. Torino. **1866**), cochenilleroth bis schwarz, metallglänzend, SG. 5,7 bis 5,9. Analysen bei Wöhler (A. **27**. 157), Böttger (Rammelsberg, Hdwb. **2**. 106), Field (Soc. **12**. 12), Weissenbach (l. c.). Wird künstlich erhalten durch Glühen von $3Ag_2S.Sb_2S_5$ (Rammelsberg, P. A. **52**. 218), durch Zusammenschmelzen der Komponenten (Fournet, J. pr. **2**. 264), aus AgCl und $SbCl_3$ mit H_2S in Glühhitze (Durocher, C. r. **32**. 825), wie das entsprechende As-Salz (Sénarmont l. c.). Dunkelroth, als Pulver schön roth, krystallin.; nach Sénarmont in deutlicheren Kryst. als künstlicher Proustit.

$Ag_2S.Sb_2S_3$, natürlich als Miargyrit, ist monoklin, eisenschwarz, in dünnen Splittern blutroth durchscheinend, diamantglänzend, SG. 5,2 bis 5,4. Analyse bei Rose (P. A. **15**. 469). Hieher gehören ferner Pyrostilpnit, Rittingerit, Bolivianit.

$3Ag_2S.Sb_2S_5$ entsteht beim Kochen von Sb_2S_5 mit $AgNO_3$ nach: $8Sb_2S_5 + 15AgNO_3 = 10Ag_3SbS_4 + 3Sb_2O_5$; durch Fällen von Na_3SbS_4 mit unzureichendem $AgNO_3$ als braunschwarzer, trocken brauner Niederschlag; gibt, bei 130° getrocknet, in der Retorte geglüht S und SO_2 neben $3Ag_2S.Sb_2S_3$, wird mit KOH unter Abscheidung von Ag_2S zersetzt (Rammelsberg, P. A. **52**. 218).

$Ag_2S.Bi_2S_3$, künstlicher Silberwismuthglanz, entsteht durch Lösen von 1 Thl. $K_2S.Bi_2S_3$ in 30 Thln. H_2O und Schütteln mit NH_3-haltigem $AgNO_3$ als schwarzgraues Pulver; geschmolzen grauweiss, metallglänzend, krystallin. SG. 6,96 bei 15° (Schneider, J. pr. [2] **42**. 414).

$Ag_2S.CS_2$. Aus $AgNO_3$-Lsg. fällt CaS_x, CS_2 einen dunkelbraunen, im Ueberschuss lösl. Niederschlag, der nach dem Trocknen schwarz, glänzend ist, bei der Dest. S und etwas CS_2 gibt (Berzelius).

$Ag_2S.K_2S$ entsteht durch galvanische Zersetzung von $AgNO_3$ und K_2S; schöne Säulen, die sich mit HNO_3 allmählich zersetzen, wobei Ag_2S und K_2SO_4 entstehen (Becquerel).

$Ag_2S.PbS$ wird durch Glühen von Ag_2S und PbS im Kohlentiegel neben Ag erhalten (Fournet); natürliches PbS enthält fast stets Ag_2S.

$5(Ag_2,Pb)S.2Sb_2S_3$, natürlich als Freieslebenit, ist monoklin, stahlgrau, metallglänzend, SG. 6 bis 6,4. Analysen bei Wöhler (P. A, **46**. 146), Escosura (A. Min. [5] **8**. 495), v. Payr (J. Min. **1860**. 579).

$(Ag_2,Pb)S.Sb_2S_3$, natürlich als Brogniartit, ist regulär, grauschwarz, SG. 5,95. Analyse bei Damour (A. Min. [4] **26**. 227).

$(Ag_2,Cu_2)S$, natürlich als Stromeyerit, ist rhombisch, dunkelstahlgrau, metallglänzend; SG. 6,2 bis 6,3. Analyse bei Stromeyer (Schw. **19**. 325), Sander (P. A. **40**. 313), Taylor (Proc. Ac. Philad. **1859**), Domeyko (A. Min. [4] **3**. 9), Collier (Dana's Syst.).

$10(Ag_2, Cu_2)S.(As_2, Sb_2)S_3$, natürlich als Polybasit, ist rhombisch; eisenschwarz, metallglänzend; SG. 6,21; Zusammensetzung sehr schwankend. Analyse bei Rose (P. A. **15**. 573), Tonner (Lotos. **1859**. 85).

Silberthiosulfat.

$Ag_2S_2O_3$; MG. 327,16; 100 Thle. enthalten 70,69 Ag_2O, 29,31 S_2O_2.

Durch Fällung von überschüssiger, konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit $AgNO_3$, Auswaschen des $Ag_2S_2O_3$ und Ag_2S enthaltenden Niederschlages mit H_2O, Ausziehen des ersteren mit NH_3 und Fällen dieser Lsg. mit HNO_3, der Niederschlag ist thunlichst rasch durch Pressen zu trocknen. Bei Anwendung äquivalenter Mengen von $Na_2S_2O_3$ und $AgNO_3$ entsteht ein weisser, durch Zersetzung sofort gelb, braun, schwarz werdender Niederschlag, der zuletzt Ag_2S ist. Schneeweisses, süss schmeckendes Pulver, wlösl. in H_2O (Herschel, Edinb. Phil. J. **1**. 26), leicht zersetzlich in Ag_2S und H_2SO_4 (Rose, P. A. **33**. 240). Die Bildungswärme aus gleichen Mol. $AgNO_3$ und $Na_2S_2O_3$ = 2600 cal., die Zersetzungswärme unter Bildung von Ag_2S und SO_3 = 20000 cal.; bei 15° für beide zusammen beobachtet 23000 cal. (Fogh, C. r. **110**. 709).

Doppelsalze. $\mathbf{Ag_2S_2O_3.K_2S_2O_3.H_2O}$ entsteht durch Sättigen von $Na_2S_2O_3$ mit AgCl und Zufügen von KOH, K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3. Kleine, perlglänzende, sehr süss schmeckende, in H_2O wlösl. Schuppen (Herschel l. c. **1**. 398).

$\mathbf{Ag_2S_2O_3.Na_2S_2O_3.H_2O}$ bildet sich durch Lösen von AgCl in $Na_2S_2O_3$ und Krystallisiren; zuerst kryst. das folgende Salz, dann kleine, harte, glänzende, sechsseitige Säulen dieses Salzes; süss, wlösl. in H_2O, schwärzt sich beim Erhitzen unter Schmelzen und Bildung von Ag_2S (Herschel, Edinb. Phil. J. **1**. 398). Durch Fällen von $Na_2S_2O_3$-Lsg. mit $AgNO_3$; der anfangs flockige Niederschlag wird bald krystallin., bräunt sich beim Waschen mit H_2O, ist nach dem Trocknen ein schmutzigweisses Krystallpulver, das beim Kochen mit H_2O, auch an der Luft durch Bildung von Ag_2S schwarz wird, dann nicht mehr völlig in $Na_2S_2O_3$ lösl. ist; auch lösl. in NH_3, wlösl. in H_2O (Lenz, A. **40**. 94). Die Bildungswärme aus den beiden Salzen ist 17400 cal., aus AgCl mit Ueberschuss von $Na_2S_2O_3$ = 17400 —13000 (für 2 AgCl + $Na_2S_2O_3$ = 2 NaCl + $Ag_2S_2O_3$ = —13000) = 4400 cal. (Fogh l. c.).

$\mathbf{Ag_2S_2O_3.2Na_2S_2O_3.2H_2O}$ entsteht beim Krystallisiren der Lsg. von AgCl in $Na_2S_2O_3$ durch Verdunsten, enthält so dargestellt viel Ag_2S (Herschel l. c.); durch Sättigen einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit AgCl bis zur bleibenden Trübung, Fällen mit Alk., Waschen des Niederschlages mit Alk. und möglichst rasches Trocknen bei niederer T. im Vakuum (Lenz l. c.). Seideglänzende, büschelförmig vereinigte Blättchen, beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum grosse Krystallblätter; durch Lösen in wässerigem Alk. in der Wärme und Erkalten faserige Nadeln (Lenz). Luft- und lichtbeständig, zersetzt sich bei 100° allmählich unter Bildung von Ag_2S; ebenso bei langem Kochen der wässerigen Lsg.; HCl fällt langsam ein Gemenge von AgCl und Ag_2S; llösl. in H_2O (Herschel), in NH_3 und in warmem, wässerigem Alk. (Lenz).

Seinem Leitungsvermögen entsprechend muss es die Konstitution eines Salzes einer dreibasischen Säure besitzen, somit 1 At. Na als Bestandtheil des negativen Komplexes enthalten; die Formel im Original nachzusehen (Barth, O. 9. 176).

$Ag_2S_2O_3.(NH_4)_2S_2O_3$ entsteht durch Fällen der Lsg. von AgCl in $(NH_4)_2S_2O_3$ mit Alk. oder beim Verdunsten als sechsseitige Säulen. Durchdringend süss, bei 1 : 32000 Thln. H_2O ist der Geschmack noch deutlich wahrnehmbar, llösl. in H_2O (Herschel). Beim Zufügen von mehr AgCl, als gelöst wird, bildet sich ein weisses, in H_2O fast unlösl., beim Aufbewahren unter Bildung von SO_2 und Ag_2S zersetzliches Krystallpulver, das in NH_3 lösl., daraus auch in grosser Verdünnung durch Säuren unverändert fällbar ist (Herschel).

$Ag_2S_2O_3.CaS_2O_3$ wird durch Lösen von AgCl in CaS_2O_3 und Fällen mit Alk. als weisser, sehr süsser, durch Erhitzen zersetzlicher Niederschlag erhalten; llösl. in H_2O (Herschel).

$Ag_2S_2O_3.SrS_2O_3$ bildet sich beim Uebergiessen von AgCl mit SrS_2O_3 als weisses, in H_2O sehr wlösl. Pulver, llösl. in NH_3, sehr süss (Herschel).

$Ag_2S_2O_3.PbS_2O_3$ fällt aus der Lsg. des Ca-Doppelsalzes mit $Pb(NO_3)_2$ als weisser Niederschlag (Herschel).

Silbersulfit.

Ag_2SO_3; MG. 295,18; 100 Thle. enthalten 78,35 Ag_2O, 21,65 SO_2.

Bildung. Aus $AgNO_3$ mit nicht überschüssiger SO_2 (Berthier, A. ch. [3] 7. 82), überschüssige SO_2 zersetzt es (Muspratt, A. 50. 286) beim längeren Stehen in gewöhnlicher T., sogleich beim Kochen (Rose, P. A. 33. 240) in Ag, Ag_2SO_4 und SO_2 (Berthier; Rose; Kern, Ch. N. 33. 35); auch durch Fällen von $AgNO_3$ mit Sulfit-Lsgn., im Ueberschusse derselben lösl. (Rose). Weisser, körniger Niederschlag (Berthier), dem AgCl ähnlich, wasserfrei, von unangenehmem Geschmack (Muspratt), wird an der Luft purpurfarbig, zuletzt schwarz (Muspratt), gibt beim Erhitzen mit H_2O auf 200° neben Ag_2SO_4 krystallin. Ag und SO_2 (Geitner), beim Erhitzen für sich unter Glühhitze dieselben Produkte, in Glühhitze Ag, O und SO_3 (Muspratt), wird beim Erhitzen auf 100° durch eine Stunde kaum verändert, bei 400° in einigen Sekunden schwarz (Sodeau, Ch. N. 65. 102), von stärkeren Säuren, nicht von $C_2H_4O_2$ (Berthier), von Cl schon bei gewöhnlicher T. (Krutwig, B. **1881**. 304) zersetzt; in H_2O unlösl. (Berthier), wlösl. (Muspratt), fast unlösl. in wässeriger SO_2, llösl. in NH_3 (Berthier), lösl. in Sulfiten unter Bildung von Doppelsalzen.

Doppelsalze. **Ag_2SO_3** ist in **K_2SO_3** lösl. (Rose, P. A. 52. 463).

$Ag_2SO_3.Na_2SO_3.4H_2O$ scheidet sich beim Mischen der ges. Lsgn. der beiden Salze plötzlich in kleinen, perlglänzenden Nadeln aus; unges. Lsgn. geben über H_2SO_4 grössere Kryst., die Mutterlauge ist fast frei von Ag; durch H_2O zersetzlich (Svensson, Lund's Univers. Arsskrift **1869**; auch B. **1871**. 713).

$Ag_2SO_3.(NH_4)_2SO_3$ entsteht durch Lösen von Ag_2SO_3 in $(NH_4)_2SO_3$; beim Erwärmen zersetzlich, beim Verdunsten über H_2SO_4 grosse, gelbbraune, glasglänzende Prismen, neben denen sich Ag und Ag_2SO_4 abscheiden; unlösl. in H_2O, wird allmählich dadurch zersetzt (Svensson l. c.)

$Ag_2SO_3.6(NH_4)_2SO_3.19H_2O$ wird durch Sättigen von $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. mit AgCl und Verdunsten im Exsiccator als zolllange, feine, weisse, glänzende Prismen erhalten (Svensson l. c.).

$Ag_2SO_3.3(NH_4)_2SO_3.4(NH_4)HSO_3.18H_2O$ wird aus der Mutterlauge des vorigen, auch durch Lösen von AgCl in dem Gemische von neutralem und saurem Salze erhalten; llösl. in H_2O, beim Erwärmen der Lsg. zersetzlich, wird an der Luft schwarz (Svensson l. c.).

Silberhemisulfat.

Ag_4SO_4. Nur in Form eines Doppelsalzes bisher bekannt. Entsteht aus $AgNO_3$, Ag_3PO_4, Ag_2CO_3 bei Einwirkung von mit H_2SO_4 versetzter Lsg. von H_3PO_2 als die Verbindung $7(Ag_4SO_4.Ag_2SO_4.H_2O) + Ag_6PO_4.Ag_3PO_4$. Hellbraunes, an der Luft unveränderliches, durch längeres Erwärmen auf 160° violett werdendes Pulver; in Folge des Gehaltes an metallischem Ag mitunter schwarz. Sehr beständig; beim Erhitzen bis fast zur Rothglut wird es lila, dann roth, beim Abkühlen nimmt es die ursprüngliche Farbe wieder an; selbst in Rothglut wird SO_3 nicht abgegeben; HCl und HBr zersetzen es unter Bildung von sogen. Hemichlorid und Hemibromid, weiterhin in AgCl und AgBr + Ag; heisse konz. H_2SO_4 ist ohne Wirkung; ebenso HNO_3; KOH zersetzt langsam unter Abscheidung von Ag_4O und Ag_2O; $FeSO_4$ verändert es nicht (Carey Lea, Sill. [3] **44**. 322).

Silbersulfat.

Ag_2SO_4; MG. 311,14; 100 Thle. enthalten 74,33 Ag_2O, 25,67 SO_3.

Bildung. Beim Erhitzen von Silberfeile mit H_2SO_4; am besten aus durch Milchzucker reduzirtem Ag, Verjagen des Säureüberschusses im Pt-Gefässe, Waschen des kalten Salzes mit H_2O und Erhitzen bis über den Sied. der H_2SO_4 (Stas, Bl. de l'Acad. de Belg. [2] 9. 322); durch siedende $H_2S_2O_7$ wird Ag rasch und ohne Gasentwickelung gelöst, beim Eingiessen in H_2O scheidet sich Ag_2SO_4 ab, die Lsg. enthält SO_2 (Divers und Shimidzu, Soc. **47**. 636). Durch Abdampfen von $AgNO_3$ mit H_2SO_4 zur Trockne, durch Lösen von Ag_2CO_3 in verd. H_2SO_4, durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. mit verd. H_2SO_4- oder Na_2SO_4-Lsg. Nach Stas (l. c.) wird die $AgNO_3$-Lsg. in verd., in einer Pt-Schale kochende H_2SO_4 gegossen, der Niederschlag mehrmals mit H_2SO_4-haltigem H_2O ausgekocht, mit H_2O gewaschen und bei 350° in einem von organischen Substanzen völlig freien Luftstrom erh. Kryst. Ag_2SO_4 wird durch Lösen des gefällten Salzes in heisser HNO_3 und Abkühlen erhalten (Mitscherlich, P. A. **12**. 138); auch durch Uebergiessen von Ag-Blech mit konz. H_2SO_4 und Zusatz einiger Tropfen konz.

HNO_3; unter Gasentwickelung und tiefrother Färbung der H_2SO_4 bilden sich zuerst Kryst. des sauren Salzes, nach längerem Stehen die des neutralen Ag_2SO_4 (Braham, Ch. N. **42**. 163); durch Lösen des gefällten Salzes in 15 bis 20 Thln. H_2SO_4 und Anziehen von H_2O an der Luft (Schultz, P. A. **133**. 137).

Eigenschaften. Blendend weisse (Stas), meist sehr kleine, glänzende Kryst., rhombisch, isomorph mit Na_2SO_4 (Mitscherlich l. c.). SG. 5,341 (Karsten), 5,410 (Filhol), des geschmolzenen 5,425 (Schröder). Dekrepitirt stark bei ca. 300°, schmilzt im Pt-Gefässe und bei Abwesenheit von organischer Substanz ohne Gewichtsverlust in dunkler Rothglut, zerfällt in sehr hoher T. in Ag, SO_2 und O (Gay-Lussac, J. pr. **11**. 70). Ueber Leitungsvermögen der Lsg. für den Strom vergl. Bouty (C. r. **98**. 140) und Jäger (M. **8**. 721), über die elektromotorische Verdünnungskonstante Miesler (M. **8**. 193). Die Bildungswärme für $(Ag^2,S,O^4) = 167280$ cal., für $(Ag^2,O^2,SO^2) = 96200$ cal., für $(Ag^2O,SO^3) = 58140$ cal., für $(Ag^2O,SO^3Aq) = 14490$ cal.; die Lösungswärme -4480 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382). Lösl. in 87 Thln. H_2O (Wentzel), in 68,58 Thln. von 100°, Sied. der Lsg. 100° (Kremers, P. A. **92**. 497); in 100 Thln. H_2O von 18° lösen sich 0,58, durch Alkalisulfat wird die Löslichkeit nur wenig vermehrt, $(NH_4)_2SO_4$ in 15%iger Lsg. erhöht die Löslichkeit auf 0,85 für 100 Thle. (Eder, J. pr. [2] **17**. 44); leichter lösl. in H_2SO_4, daraus durch H_2O theilweise fällbar (Schnaubert, Von der Verwandtschaft, 65), ebenso in HNO_3.

H reduzirt es bei verhältnissmässig niedriger T. zu Ag (Stas); beim Erhitzen im Luftstrom wird die SO_3 ganz vertrieben (Hensgen, R. **2**. 124); O_3 führt es in bläulichschwarzes Ag_2O_2 über (Mailfert, C. r. **94**. 860, 1186), Cl wirkt erst bei Schmelz-T. ein (Krutwig, B. **1881**. 304); HCl als trockenes Gas zersetzt es bei 100°, indem unter bemerkbarer Wärmeentwickelung 2 Mol. absorbirt werden (Hensgen l. c.), S scheidet beim Kochen mit der Lsg. Ag_2S ab (Filhol und Senderens, C. r. **93**. 152), Kohle zersetzt bei dunkler Rothglut unter Bildung von Ag, SO_2 und CO_2 (Gay-Lussac l. c.), CO scheidet in Glühhitze Ag ab (Stammer, P. A. **82**. 136).

$AgHSO_4$ kryst. aus der Lsg. von Ag_2SO_4 in weniger als 3 Thln. H_2SO_4 in schwach gelblichen Prismen (Schultz l. c.).

$2Ag_2O.5SO_3.5H_2O$ kryst. aus der Lsg. von Ag_2SO_4 in 4 bis 6 Thln. H_2SO_4 vom SG. 1,75 in grossen, dünnen, perlglänzenden Blättchen (Schultz l. c.).

$Ag_2O.4SO_3.5H_2O$ fällt aus der Lsg. von Ag_2SO_4 in 8 bis 10 Thln. H_2SO_4 vom SG. 1,6 bis 1,7 als farblose, flache Prismen, durch Stehen der Lsg. an der Luft und Aufnahme von H_2O als lange, grosse Prismen (Schultz l. c.; Braham l. c.). Schmilzt theilweise bei 100°, vollständig flüss. bei 150°, erstarrt beim Erkalten zur grossblätterigen krystallinischen Masse, wandelt sich nach einigen Tagen auch im zugeschmolzenen Gefäss in kleine, flache Prismen um (Schultz l. c.).

Verbindungen des Ag_2SO_4. $Ag_2SO_4.Ag_2S$ entsteht durch Einwirkung von HNO_3 vom SG. 1,18 auf Ag_2S, auch beim Eintragen von S in

mässig konz., erw. Lsg. von $AgNO_3$ nach: $4AgNO_3 + 2S = Ag_2SO_4 . Ag_2S + 4NO_2$. Schweres, kermesfarbiges Pulver, ohne krystallin. Struktur, lösl. in siedender HNO_3, wird von siedendem H_2O in Ag_2SO_4 und Ag_2S, von HCl schon in der Kälte in Ag_2S, 2AgCl und H_2SO_4 zerlegt (Poleck und Thümmel, B. 1883. 2435).

$Ag_2SO_4 + K_2SO_4$ entsteht durch Zusammenschmelzen der Komponenten, erstarrt zur kryst. Masse (Rose, P. A. 52. 463).

Silberdithionat $Ag_2S_2O_6 . 2H_2O$ wird durch Lösen von Ag_2CO_3 in wässeriger $H_2S_2O_6$ erhalten (Heeren, P. A. 7. 191). Die Säure muss sofort nach der Darstellung verwendet werden, da sie sonst zersetzt ist (Stas, Mém. de l'acad. de Belg. 35. 117). Rhombische, luftbeständige Kryst.; über deren optische Konstanten vergl. Topsoë und Christiansen, P. A. Ergb. 6. 499); schwärzt sich am Lichte, zerfällt beim Erwärmen zum grauen Pulver, das beim Lösen in siedendem H_2O etwas Ag_2S hinterlässt; lösl. in 2 Thln. H_2O von 16° (Heeren l. c.). Die Lösungswärme = —10360 cal. (Thomsen, J. pr. [2] 17. 165).

$Ag_2S_2O_6 . Na_2S_2O_6 . 4H_2O$ fällt aus der gemischten Lsg. der beiden Salze in grossen, luftbeständigen, über H_2SO_4 verwitternden Kryst.; mit den beiden Komponenten anscheinend isomorph (Kraut, A. 118. 96).

$H_2S_3O_6$ (Langlois), $H_2S_4O_6$ (Fordos und Gélis), $H_2S_5O_6$ (Kessler) geben mit $AgNO_3$ weisse, durch Abscheidung von Ag_2S rasch gelb, zuletzt schwarz werdende Niederschläge.

Silber und Stickstoff.

Silberammonium $(NH_3Ag)_2$ entsteht bei der Einwirkung von $(NH_3Na)_2$ auf AgCl als tiefblaue, metallglänzende Flüss., die bei gewöhnlicher T. erst im Verlauf eines Tages zerfällt (Weyl, P. A. 123. 353).

Die Silberammoniumverbindungen enthalten fast ausnahmslos auf 1Ag $1NH_3$ oder $2NH_3$; sie können, wie die analogen Verbindungen anderer Metalle, von den einwerthigen Gruppen $NH_3.Ag$ Silberammonium oder $NH_3.NH_3.Ag$ Silberdiammonium abgeleitet werden; die Verbindungen mit den vorstehend schon besprochenen Elementen, d. i. O bis inklusive S, folgen hier, die Verbindungen mit N und den späteren Elementen bei denselben.

Silberoxydammoniak.

Berthollet's Knallsilber; Formel unbekannt.

Bildung. Durch Fällen von Ag_2O aus $AgNO_3$-Lsg. mit $Ca(OH)_2$-Wasser, Entfernen des anhängenden H_2O durch Auflegen auf Fliesspapier und Uebergiessen mit konz. NH_3, wobei ein Geräusch wie beim Löschen von CaO mit H_2O wahrzunehmen ist; das auf der Oberfläche sich bildende Häutchen wird durch frisches NH_3 gelöst, die Flüss. abgegossen und das unlösliche Knallsilber in kleinen Mengen auf Papier

vertheilt (Berthollet, Cr. A. **1788**. 2, 390). Durch Kochen von mit KOH aus $AgNO_3$ gefälltem Ag_2O mit einem Gemenge von NH_3 und KOH, wobei wegen des KOH kein Ag_2O gelöst wird (Faraday, Soc. **4**. 268). Durch Lösen von frisch gefälltem AgCl in NH_3, Zusetzen von KOH in kleinen Stücken, so lange Aufbrausen eintritt, Verdünnen der schwarzen Flüss. mit H_2O, Abfiltriren und Auswaschen des schwarzen Niederschlages auf dem Filter (L. A. C., J. Ph. **13**. 615); auch beim Stehenlassen der Lsg. von Ag_2O in konz. NH_3 an der Luft oder Erwärmen auf dem Wasserbade (Raschig, A. **233**. 93). Kryst. zu erhalten aus der nach Berthollet's Vorschrift erhaltenen, abgegossenen Flüss.; aus jeder Lsg. von Ag_2O, auch von AgCl (Proust), in NH_3 beim Stehen an der Luft, besonders beim Erwärmen (Higgins, Minutes of a Soc. for philos. Exper. 344).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver oder schwarze, fast metallglänzende, undurchsichtige Kryst.; explodirt bei der geringsten Berührung, durch Stoss, Reibung, Erwärmen, Elektricität, oft schon beim Schütteln mit der Flüss., in der die Bildung erfolgt (Higgins l. c.), auf das Heftigste unter Zerschmetterung der Gefässe; die Explosion erfolgt schon beim Auffallen einiger Tropfen H_2O auf das feuchte Präparat; auch beim Abgiessen der Flüss., wenn die oberflächlich gebildete Kruste dabei zerbricht (Raschig l. c.). Lösl. in NH_3 allmählich, in KCN fast momentan; dabei bilden sich nach: $Ag_3N + 3KCN + 3H_2O = 3AgCN + 3KOH + NH_3$ (Raschig). Die Zusammensetzung entspricht gewöhnlich Ag_3N, somit wäre es Silbernitrid, selten Ag_2HN, d. i. Silberimid (Raschig); unter Zurechnung von 1,5 resp. $1H_2O$ wäre es $3Ag_2O.2NH_3$, resp. $Ag_2O.NH_3$.

In Lösung. Beim Lösen von Ag_2O in NH_3 bleibt ein Rückstand, der sich wie Knallsilber verhält (Gay-Lussac); die Lsg. ist vollständig (Faraday); nach Fischer (Kastn. **9**. 357) löst sich frisch gefälltes völlig, trockenes Ag_2O theilweise; die farblose Lsg. gibt Kryst. (Berthollet; Higgins; Gay-Lussac), eine graue, glänzende Haut, angeblich Ag_4O (Faraday); bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen scheidet die Lsg. metallisches Ag, kein Knallsilber ab; gibt mit KOH, Alk., Ae. einen weissen Niederschlag, der veränderlich, nach dem Trocknen durch Erwärmen oder Reiben verpufft (Faraday); aus Alkalichloriden, Phosphaten, Chromaten werden die Säuren vollständig als Ag-Salze gefällt; Pb und Cu reduziren aus der Lsg. Ag, Sn und Fe reduziren nicht (Fischer l. c.).

Verbindungen mit $2Ag : 1NH_3$. $2AgJ.NH_3$. Nicht geschmolzenes AgJ absorbirt unter Wärmeentwickelung 1 Mol. NH_3; weiss, wird an der Luft unter Abgabe des NH_3 wieder gelb (Rammelsberg, P. A. **48**. 170); nach Longi (G. **13**. 86) existirt diese Verbindung nicht, sondern nur $AgJ.NH_3$.

Verbindungen mit $1Ag : 1NH_3$. $AgJ.NH_3$. Durch Uebergiessen von AgJ mit NH_3; dabei geht die Farbe von Gelb in Weiss über. Sehr lose Verbindung, die sich beim Waschen mit H_2O, Stehen an der Luft unter Rückbildung von gelbem AgJ zersetzt (Carey Lea, Sill. [3] **15**. 379; Longi l. c.). Beim Stehen von mit NH_3 übergossenem AgJ

am Lichte tritt dunkle, zuletzt tiefviolette Färbung auf, die bei längerer Insolation unter Entweichen von NH_3 wieder verschwindet; in verschlossenen Gefässen tritt die Erscheinung nicht ein (Carey Lea l. c.).

$Ag_2SO_4.2NH_3$. Trockenes Ag_2SO_4 absorbirt sehr langsam und nahezu ohne T.-Erhöhung $2NH_3$; die Verbindung gibt beim Erhitzen NH_3 und etwas $(NH_4)_2SO_3$, ist völlig lösl. in H_2O (Rose, P. A. 20. 153).

Verbindungen mit 1Ag : $2NH_3$. $AgCl.2NH_3$. Gefälltes AgCl absorbirt bei gewöhnlicher T., ohne sich zu erw., langsam und unter geringer Vol.-Vergrösserung 17,31 bis 17,91% NH_3 (Rose l. c.; auch Faraday, A. ch. 24. 212); die Menge NH_3 entspricht annähernd $2AgCl.3NH_3$; geschmolzenes AgCl absorbirt nur wenig NH_3. Beim Stehen einer Lsg. von AgCl in NH_3 in unvollständig geschlossenen Gefässen bilden sich wasserhelle, oft 1/4 Zoll lange, rhomboëdrische Kryst. (Faraday), weisse, undurchsichtige, rhombische Tafeln (Kane, A. ch. 72. 290), die am Lichte, auch unter NH_3-Lsg. schwarz werden, an der Luft, auch unter H_2O unter Verlust von NH_3 in AgCl übergehen (Faraday l. c.); beim Erhitzen von AgCl mit ges. NH_3-Lsg. im geschlossenen Rohre entstehen lange, flache Prismen, ebenso veränderlich wie die nach anderen Methoden erhaltenen Kryst.; am Lichte geben sie unter Schwärzung sehr zerbrechliche, mikroskopische Blättchen (Terreil, C. r. 98. 1279). Die Bildungswärme beträgt für 1 Aeq. NH_3 11580 cal.; bei niedriger T. scheint auch $AgCl.3NH_3$ zu existiren, das bei 20° in $AgCl.2NH_3$ übergeht (Isambert, C. r. 86. 968). Zersetzt sich bei 37,7° (Faraday); schmilzt im geschlossenen Rohre erh. zwischen 88 und 95°, bläht sich dabei auf, siedet bei 99°, wird dabei trocken und weiss (Niemann, Br. Arch. 36. 180).

$AgClO_3.2NH_3$. Aus der Lsg. von $AgClO_3$ in NH_3; prismatische Kryst., die bei 100° unter Abgabe von NH_3 schmelzen, bei 279° $AgClO_3$ hinterlassen, bei schnellem Erhitzen unter Feuererscheinung, ebenso durch Erhitzen oder Schlag auf ein Gemenge mit brennbaren Körpern explodiren. Llösl. in H_2O, Alk.; KOH fällt aus der wässerigen Lsg. Berthollet's Knallsilber (Wächter, De chloratibus. Berlin 1843. 31).

$AgClO_4 + 2NH_3$ (?) fällt aus der Lsg. von $AgClO_4$ in NH_3 als krystallin. Körper (Mitscherlich).

AgBr und NH_3 scheinen sich nicht mit einander zu verbinden; trockenes AgBr absorbirt NH_3 nicht (Rammelsberg, P. A. 55. 248); aus warm ges. Lsg. von AgBr in NH_3 fällt beim Erkalten ein blassgelbes Pulver (Berthier, A. ch. 77. 417), nach einiger Zeit weisse, glänzende, durch Erhitzen in AgBr und NH_3 zerfallende Kryst. (Liebig, Schw. 48. 108); dieselben sind nur AgBr, frei von NH_3 (Rammelsberg); bei der beim $AgCl.2NH_3$ eingehaltenen Darstellung tritt bei 100° Schmelzung und nach kurzer Zeit heftige Explosion ein (Terreil, C. r. 98. 1279).

$AgBrO_3.2NH_3$ entsteht beim Verdunsten einer warm ges. Lsg. von $AgBrO_3$ in NH_3 als farblose Säulen; zersetzlich an der Luft, auch im geschlossenen Gefässe, unter gelblicher Färbung, Bildung von AgBr, H_2O und N, zerfällt beim Erhitzen plötzlich unter Zischen und Umherschleudern von gelbem AgBr (Rammelsberg, P. A. 52. 94).

$AgJ.2NH_3$. Darstellung wie bei $AgCl.2NH_3$; dabei wird nur wenig AgJ gelöst; sehr feine, glimmerartige Blättchen, mikroskopische,

achtseitige Tafeln, die anfänglich weiss, am Lichte rasch violett, an der Luft unter Verlust von NH_3 rasch gelb werden (Terreil l. c.).

$Ag_2SO_4 . 4NH_3$ entsteht beim Abkühlen der warm ges. Lsg. von Ag_2SO_4 in konz. NH_3. Wasserhelle, quadratische Kryst., Messungen bei Mitscherlich (P. A. 12. 141), im Dunkeln luftbeständig, im Lichte schwarz werdend, llösl. in H_2O, NH_3, daraus unverändert kryst. Aus der wässerigen Lsg. fällt KOH Berthollet's Knallsilber (Mitscherlich, P. A. 9. 414; 12. 141).

$Ag_2S_2O_6 . 4NH_3$ bildet sich durch Uebersättigen der wässerigen Lsg. des $Ag_2S_2O_6$ mit NH_3 in kleinen Kryst. (Heeren, P. A. 7. 192); glänzende, rhombische Säulen, die am Lichte grau werden, beim Erhitzen Ag_2SO_4, $(NH_4)_2SO_3$, NH_3 und H_2O geben, in H_2O ohne Zersetzung lösl. (Rammelsberg, P. A. 58. 298).

Silberimidosulfonat $NAg(SO_3Ag)_2$, weisser, wlösl., krystallin. Niederschlag, Darstellung siehe bei der freien Säure (Bd. 2, 1. Abth.) (Berglund, B. 1876. 252).

Silberhyponitrit $Ag_2(N_2O_2)$. Darstellung und Eigenschaften siehe bei der Säure (Bd. 2, 1. Abth.); entsteht vielleicht auch beim Schmelzen von $AgNO_2$ neben Ag (Divers). Bei der Einwirkung von NO auf $SnO(OK)_2$ sich bildendes $SnO(OK)(N_2O_2K)$, Kaliumnitrosostannat, gibt mit $AgNO_3$ einen grauen Niederschlag von $Sn(OAg)(N_2O_2Ag)$, Silbernitrosostannat; durch Lösen dieses in HNO_3 und Fällen mit NH_3 entsteht $Ag_2(N_2O_2)$ (Divers und Haga, Soc. 47. 361).

Silbernitrit.

$AgNO_2$; MG. 153,89; 100 Thle. enthalten 75,29 AgO, 24,71 N_2O_3.

Bildung. Aus $AgNO_3$ bei mehrstündigem Kochen mit pulverförmigem Ag unter Entwickelung von NO, Abdampfen der Lsg. bis zum SG. 2,4 und Abkühlen, die Lsg. erstarrt beim Ausgiessen in ein anderes Gefäss plötzlich zur Krystallmasse, die beim Behandeln mit H_2O die Verbindung als gelbes Pulver zurücklässt; aus der Lsg. auch durch H_2O, Alk. fällbar (Proust). Durch Schmelzen gleicher Theile $AgNO_3$ und KNO_3, Auflösen der erkalteten Masse in heissem H_2O und Abkühlen (Persoz, A. ch. [3] 23. 48); Behandlung mit heissem H_2O ist wegen der Zersetzlichkeit des Salzes mit grossen Verlusten verbunden (Lang. Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860; Fischer, P. A. 74. 120). Durch Fällen einer konz. Lsg. von 16 Thln. $AgNO_3$ mit konz. Lsg. von 10 Thln. KNO_2, Abkühlen, Waschen des Niederschlages, Absaugen des H_2O und rasches Trocknen im Wasserbade (V. Meyer, A. 171. 23). Durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. mit $Ba(NO_2)_2$ (Péligot, A. ch. 77. 68). Durch Fällen von Ag_2SO_4-Lsg. mit $Ba(NO_2)_2$ und Abdampfen des Filtr. zur Krystallisation; wird aus dem $Ba(NO_2)_2$ das überschüssige BaO entfernt, so kryst. das Salz nicht (Hess, P. A. 12. 261).

Eigenschaften. Als Pulver fast rein weiss; die Kryst. sind um so gelber, je grösser sie sind; durch freiwilliges Verdunsten der

heiss bereiteten Lsg. schöne, oft mehrere Zoll lange Prismen, nicht triklin (Fischer l. c.), sondern rhombisch (Fock, Z. Kryst. **17**. 177), wasserfreie, farblose Nadeln, die sich an der Luft grünlich färben (Persoz). Schwärzt sich am Lichte (Hess), an der Luft unter Bildung von Ag und $AgNO_3$ (Proust), wird in Berührung mit organischen Substanzen, auch Papier, oberflächlich zu Ag reduzirt (Fischer), bei 100°, wenn ganz trocken, unverändert; beginnt bei 140 bis 150° sich zu zersetzen (Lang), zerfällt beim mässigen Erhitzen im Glasrohre in Ag und N_2O_3, entwickelt dabei NO_2 unter Zurücklassung von $AgNO_3$ (Péligot), zersetzt sich beim Erhitzen im offenen Tiegel nach: $3AgNO_2 = 2Ag + AgNO_3 + N_2O_3$, im bedeckten Tiegel nach: $2AgNO_2 = Ag + AgNO_3 + NO$, beim Erhitzen in feuchter Atm., auch im Wasserdampfbad auf 98 bis 140° nach: $2AgNO_2 = Ag_2 + 2NO_2$ (Divers, Soc. [2] 9. 85; auch Divers und Shimidzu l. c. **47**. 630); HCl bildet oberflächlich AgCl (Hess), Chloride zersetzen mit H_2O angerührtes Salz vollständig (Mitscherlich), NO_2Cl gibt AgCl und N_2O_4 (Exner, Wien. Anz. **1872**. 59). Lösl. in 120 Thln. kaltem H_2O (Mitscherlich), in 300 Thln. (Fischer), leichter lösl. in heissem H_2O (Mitscherlich) unter theilweiser Zersetzung (Lang), llösl. in NH_3.

Silberammoniumnitrit $AgNO_2 . NH_3$ bildet sich beim Abkühlen der Lsg. von $AgNO_2$ in konz., warmem NH_3 in grossen Kryst. (Mitscherlich, Lehrb.), NH_3 löst unter Wärmeentwickelung $AgNO_2$ auf, nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende, gelbe Prismen ab, bei Anwendung von mehr als 1 Mol. NH_3 erfolgt die Krystallisation erst nach längerer Zeit, die Kryst. sind jedoch besonders schön, verlieren durch Uebergiessen mit H_2O oder Alk. sofort ihren Glanz. Die Mutterlauge ist zuerst mit Papier abzusaugen, die Kryst. dann mit Alk., Ae. zu waschen, in trockener Luft liegen zu lassen (Reychler, B. **1883**. 2425). Quadratisch, hemiëdrische Kryst., bis 10 mm gross, bisweilen stark verzerrt (Fock, Z. Kryst. **17**. 177), schmelzen gegen 70°, erstarren krystallin., verlieren beim Schmelzen NH_3, werden beim anhaltenden Schmelzen ganz zersetzt; C_2H_5J zersetzt in mässiger T. nach: $AgNO_2 . NH_3 + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5 . NO_2 + NH_3$; in H_2O wlösl., noch weniger lösl. in Alk., in Ae. fast unlösl. (Reychler).

$AgNO_2 . 2NH_3$ entsteht beim Schütteln von feingepulvertem $AgNO_2 . NH_3$ mit alkoholischem NH_3 und Fällen der filtr. Lsg. mit Ae.; weisse Krystallmasse, kaum trocken zu erhalten, da sie an der Luft NH_3 abgibt, H_2O anzieht (Reychler l. c.).

$AgNO_2 . 3NH_3$. Trockenes $AgNO_2 . NH_3$ absorbirt NH_3-Gas unter bis zum Schmelzen gehender Wärmeentwickelung; weisse, zusammenhängende Masse, llösl. in H_2O, zerfliesslich an der Luft unter Entweichen von NH_3 (Reychler l. c.).

Doppelsalze des $AgNO_2$. **$2AgNO_2 . 2KNO_2 . H_2O$** entsteht auf Zusatz von überschüssiger KNO_2-Lsg. zu $AgNO_3$-Lsg. und Verdunsten über H_2SO_4 bei 30 bis 40°; aus sehr konz. Lsgn. sogleich als Niederschlag (Fischer l. c.; Lang l. c.); aus der bei 60 bis 70° mit KNO_2 ges. Lsg. von $AgNO_2$ bei Lichtabschluss und Verdunsten bei mässiger Wärme (Hampe, A. **125**. 352). Schöne, grosse, gelbliche, rhombische Tafeln (Hampe; Fischer); zuerst tafelförmige, dann prismatische rhombische

Kryst. (Fock, Z. Kryst. **17.** 177), die luftbeständig, beim gelinden Erwärmen in die Komponenten, beim stärkeren Erhitzen unter Zersetzung von $AgNO_2$ zerfallen (Fischer, Lang), worauf H_2O das KNO_2 löst, $AgNO_2$ zurücklässt (Fischer); in wenig H_2O lösl., durch viel H_2O zersetzt, lösl. in KNO_2-Lsg., unlösl. in Alk. (Lang).

$2AgNO_2 . 2NaNO_2 . H_2O$. Darstellung und Eigenschaften wie beim vorigen (Fischer).

$2AgNO_2 . Ba(NO_2)_2 . H_2O$ ebenso (Fischer).

Silbernitrat.

$AgNO_3$; MG. 169,55; 100 Thle. enthalten 68,20 Ag_2O, 31,79 N_2O_5.

Geschichtliches. War Geber schon in kryst. Form bekannt; Albertus Magnus wusste, dass die Haut dauernd dadurch geschwärzt wird; Angelus Sala (Mitte des 17. Jahrh.) nannte es Crystalli Dianae oder Magisterium argenti; von Anderen wurde es auch Silbervitriol genannt (Kopp, Gesch. **4.** 200).

Bildung und Darstellung. Aus Ag und N_2O_4 nach: $2Ag + 2(NO)NO_3 = 2AgNO_3 + 2NO$, was für die Konstitution des N_2O_4 beweisend ist (Divers und Shimidzu, Soc. **47.** 630). Durch Lösen von metallischem Ag, auch Ag_2O, Ag_2CO_3, Ag_2S u. s. w. in verd. HNO_3; beim Erwärmen unter Entwickelung von NO; die farblose Lsg. kryst. bei passender Konzentration. Aus unreinem, Cu-haltigem Ag: 1. durch Abdampfen der Lsg. in HNO_3, wobei $AgNO_3$ leicht kryst., das zerfliessliche $Cu(NO_3)_2$ in der Mutterlauge bleibt, und mehrmaliges Umkrystallisiren des $AgNO_3$ aus H_2O; die Mutterlauge enthält stets etwas $AgNO_3$; bei Gegenwart von überschüssigem HNO_3 kryst. $AgNO_3$ vollständiger, kann auch wegen seiner geringen Löslichkeit in HNO_3 durch Waschen der auf einem Trichter gesammelten Kryst. mit HNO_3 von der Mutterlauge befreit werden (Guibourt, J. Chim. méd. **7.** 536). Durch Eindampfen der Lsg. in HNO_3 bis zur öligen Konsistenz und Zusatz der drei- bis vierfachen Menge HNO_3 vom SG. 1,25 wird alles $AgNO_3$ krystallin. gefällt und mit der gleichen Säure einige Male gewaschen (Palm, J. **1869.** 1059). Mierzinski (A. P. [2] **141.** 193) dampft zur Trockne, zieht mit H_2O aus, filtr. durch Asbest und fällt mit HNO_3; aus den Mutterlaugen wird AgCl gefällt und durch Kochen mit dem doppelten Gewicht KOH vom SG. 1,25 und Glyzerin zu Ag reduzirt. 2. Durch Abdampfen der Lsg. in HNO_3 zur Trockne und Erhitzen bis zum Schmelzen; dabei zersetzt sich $Cu(NO_3)_2$ zuerst unter Blasenbildung, die Masse verliert die grünliche Farbe, gibt bei richtiger Leitung der Operation eine Cu-freie Lsg.; bei nicht hinreichendem Schmelzen bleibt $Cu(NO_3)_2$ unzersetzt, bei zu starkem Erhitzen wird auch $AgNO_3$ zersetzt (Brandenburg, Scher. A. **2.** 125; Martius, Repert. **9.** 319; Trautwein l. c. **12.** 153); 90%iger Alk. löst aus der zur Trockne gebrachten Masse $Cu(NO_3)_2$, das meiste $AgNO_3$ bleibt ungelöst (Nölle, A. **2.** 92). 3. Durch partielle Fällung der Lsg. mit KOH oder Na_2CO_3 und Digestion der übrigen Lsg. mit dem ausgewaschenen Niederschlage; dabei werden fremde Metalle aus der Lsg. durch das im Niederschlag befindliche

Ag_2O verdrängt; das Verfahren ist insbesondere zur Aufarbeitung von gebrauchten Zn-, Cd-, Cu-, Fe-haltigen photographischen Bädern geeignet, der Niederschlag, so lange er noch Ag_2O enthält, weiter benutzbar (Gräger, A. P. [2] **118.** 228; D. **200.** 109). 4. Durch Fällen sehr unreiner Ag-Lsgn. zunächst als AgCl, Abscheidung von Ag daraus (siehe bei Darstellung von Ag) und Lösen des Metalles in HNO_3; ein für Ag-Rückstände besonders brauchbares Verfahren gründet sich auf die Zersetzung des AgCl mit Fe und HCl; das Fe-haltige Ag wird bis zum Schwinden der Cl-Reaktion gewaschen, in HNO_3 gelöst, weniger als die Hälfte der Lsg. mit NaOH gefällt, das $Fe_2(OH)_6$ enthaltende Ag_2O ganz rein ausgewaschen, mehr als die Hälfte der Lsg. zur Trockne abgedampft, der Rückstand bis zum ruhigen Schmelzen erh., nach dem Erkalten in H_2O gelöst, vom Fe_2O_3 abfiltr., in der Lsg. vorhandenes $AgNO_2$ durch ganz wenig HNO_3 oxydirt und diese Lsg. mit dem $Fe_2(OH)_6$-haltigen Ag_2O gekocht, dabei nach: $Fe_2(NO_3)_6 + 3Ag_2O = 6AgNO_3 + Fe_2O_3$ eine Fe-freie Lsg. erhalten; das aus derselben durch Krystallisation gewonnene $AgNO_3$ ist rein, entspricht den Anforderungen der Pharmacopoea Germanica (Dietel, Ph. Z. **37.** 16).

Eigenschaften. Wasserhelle, rhombische Kryst. (Brocke, A. Phil. 23. 162; Scacchi, P. A. **109.** 365; Rammelsberg, Krystallogr. Chem. Berlin **1885.** 121); scheint dimorph zu sein, da es als solches rhombisch, mit $NaNO_3$ zusammen hexagonal kryst. (Kopp, B. **1879.** 868). SG. 4,3554 (Karsten), 4,328 (Schröder). S. 198° (Pohl). Ueber H_2SO_4 getrocknetes verliert beim Erhitzen bis zum S. 1/4000 seines Gewichtes (Stas); kryst. ist nicht hygroskopisch, geschmolzenes aber wohl (Stas). Geschmack metallisch, bitter; wirkt auf organische Substanzen ätzend, zerstörend, schwärzt sie bei Einwirkung des Lichtes. Die Bildungswärme für $(Ag + N + O_3) = 28700$ cal. (Berthelot, C. r. **91.** 779), für $(Ag,N,O_3) = 28740$ cal., für $(Ag,O,NO^2) = 30745$ cal., für $(Ag^2,O,N^2O^5Aq) = 2AgNO_3 = 16780$ cal., für $(Ag^2O,N_2O_5Aq) = 10880$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 382). Llösl. in H_2O; 100 Thle. H_2O lösen bei 0° 121,9, bei 19,5° 227,3, bei 54° 500, bei 85° 714, bei 110° 1111 Thle. $AgNO_3$; die ges. Lsg. hat Sied. 125° (Kremers, P. A. **92.** 497); 100 Thle. H_2O von 11° lösen 127,7 Thle. (Schnauss, A. P. [2] **82.** 260). Die Lösungswärme $= -5730$ cal. (Berthelot, C. r. **77.** 24), -5540 cal. (Thomsen l. c.). Die Gefrierpunktserniedrigung ist nicht der Menge gelösten $AgNO_3$ proportional, mit zunehmender Konzentration stetig abnehmend, beträgt 0,175° für je 1 g in 100 Thln. mit 4 bis 8% Gehalt, 0,108° für 52%ige Lsg. (Rüdorff, P. A. **145.** 606); die einer 1%igen Lsg. 0,145°; die Dampfspannungsverminderung 0,160.7,6 (Raoult, C. r. **87.** 167); die molekulare T.-Erniedrigung zwischen -2 und $-4° = 34{,}0$, früher 29,6 gefunden (Raoult, C. r. **100.** 1535). Lösl. in 4 Thln. siedendem Alk. (Weltzien); nach Eder (J. pr. [2] **17.** 44) lösen bei 15° 100 Thle. Weingeist von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10 Vol.-%
$AgNO_3$	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158

bei 50°	95	60	40	20 Vol.-%
$AgNO_3$	7,3	58,1	98,3	214

bei 75°	95	80	60	40	20 Vol.-%
$AgNO_3$	18,3	42,0	89,0	160	340

in reinem und mit H_2O ges. Ae. lösen sich nur Spuren; 100 Gew.-Thle. eines Gemenges von 1 Vol. 95%igem Alk. mit 1 Vol. Ae. lösen bei 15° 1,6, von 2 Vol. Alk. und 1 Vol. Ae. 2,3 Thle. $AgNO_3$, 100 Thle. mit Ae. ges. H_2O bei 15° 88,4 $AgNO_3$. Ueber Diffusion der Lsg. durch eine Membran vergl. Scheffer (B. **1883**. 1903). Das Brechungsvermögen des festen $AgNO_3$, berechnet aus dem der Lsg. für Na-Licht bei 23 bis 25° ist 0,1582 (Forster, P. A. [2] Beibl. 5. 656). Elektrische Leitungsfähigkeit siehe bei Bouty (C. r. **98**. 140), Arrhenius (Rech. sur la conductibilité galv. des électrolytes. Stockholm 1884; J. **1885**. 260), Jäger (M. **8**. 721); elektromotorische Kraft bei Bouty (C. r. **90**. 917); elektromotorische Verdünnungskonstante bei Miesler (M. **8**. 193); galvanische Polarisation bei Jahn (P. A. [2] **28**. 498); Wärmetönung bei der Elektrolyse Boltzmann (M. **8**. 230). $AgNO_3$ wirkt giftig; ist bis zu einem gewissen Grade ein Gegengift gegen Schlangengift; wird letzteres mit $AgNO_3$ gemischt eingespritzt, so ist die Wirkung schwächer; wird aber zuerst Schlangengift und dann $AgNO_3$ eingespritzt, so erliegen die Versuchsthiere bei hinreichender Dosis des Schlangengiftes doch (Brunton und Fayrer, Proc. R. Soc. **27**. 465); wirkt schon in Verdünnung von 1:80000 antiseptisch (Chamberland, Ch. C. **1887**. 1259); Milzbrandsporen werden durch Lsg. von 1 : 1000 nach 2 bis 3 Min. (Jerosch, Diss. Königsberg. Ch. C. 1889. 2. 459), durch Lsg. von 1 : 8000 nach 70 Stunden (Behring, Ch. C. **1887**. 1399) getödtet, wirkt intensiver als 5%ige Phenollsg. und 1‰ige $HgCl_2$-Lsg. (Jerosch l. c.). Als Konstitution nimmt Henry (C. r. **96**. 1062) $NO_3.Ag—Ag.NO_3$ an, da aus $AgNO_3$ und $C_2H_4.Cl.Br$ die Verbindung $NO_3.Ag—AgBr$ entsteht.

Schwärzt sich am Lichte nicht, nur bei Gegenwart von organischen Substanzen; zerfällt bei beginnender Rothglut in Ag, O, N und NO_2; verpufft auf glühenden Kohlen, entzündet sich mit Kohle gemengt unter dem Hammer ohne Verpuffung, mit schwacher Verpuffung durch Schlag auf das Gemenge mit S, unter sehr heftiger auf das Gemenge mit P (Fischer, P. A. **74**. 120); H reduzirt gelöstes $AgNO_3$ nur bei sehr langer Einwirkung, die Menge des ausgeschiedenen Ag ist genau der Menge des absorbirten H proportional, die anfangs neutrale Lsg. nimmt saure Reaktion an (Beketoff, C. r. **79**. 1413); wirkt anfangs nicht ein, nach etwa ½ Stunde wird Ag gefällt, die freigewordene HNO_3 zu HNO_2 reduzirt, alles in Lsg. bleibende $AgNO_3$ in $AgNO_2$ verwandelt; aus verd. Lsgn. wird alles Ag als Metall gefällt, da 7%ige HNO_3 auf Ag nicht oder fast nicht lösend wirkt (Russel, Soc. [2] **12**. 3); reiner, sorgfältig mit NaOH und $AgNO_3$-Lsg. gewaschener H ist auf neutrale Lsg. von 3 g auf 100 H_2O ohne Einwirkung, bei 80° entsteht ein leichter, graugelber Niederschlag; geschmolzenes, stets alkalisch reagirendes $AgNO_3$ wird in der Kälte wie in der Wärme ohne Bildung von Ag angegriffen; angesäuerte Lsg. reagirt nicht, $AgNO_2$ ist neben HNO_3, besonders in der Wärme nicht existenzfähig (Pellet, C. r. **78**. 1132); O_3 fällt aus der Lsg. bläulichschwarzes Ag_2O_2 (Mailfert, C. r. **94**. 860, 1186); Cl in $AgNO_3$-Lsg. eingeleitet, gibt AgCl und HClO (Balard, A. ch. **57**. 241); Cl-Wasser

reagirt nach: $6AgNO_3 + 6Cl + 3H_2O = 5AgCl + AgClO_3 + 6HNO_3$ (Weltzien); Chloride reagiren verschieden; $SOCl_2$ gibt AgCl und $SO_2Cl(NO_2)$, SO_3HCl gibt AgCl und $SO_3H.NO_2$, SO_2Cl_2 ist selbst beim Destilliren über $AgNO_3$ ohne Wirkung (Thorpe, Soc. **41**. 297); $PSCl_3$ reagirt nach: $PSCl_3 + 4AgNO_3 = Ag_3PO_4 + AgCl + SO_2 + 2NOCl + N_2O_4$ (Thorpe und Dyson l. c. **41**. 297); J reagirt wie Cl (Weltzien), gibt AgJ und $AgJO_3$ (Nacquet, Bl. **1860**. 27. Januar); S bildet beim Kochen mit $AgNO_3$-Lsg. Ag_2S (Filhol und Senderens, C. r. **93**. 152); Se reagirt beim Sied. noch leichter nach: $4AgNO_3 + 3Se + 3H_2O = 2Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4HNO_3$, im geschlossenen Rohre nach: $6AgNO_3 + 3Se + 3H_2O = 2Ag_2Se + Ag_2SeO_3 + 6HNO_3$ (Senderens, C. r. **104**. 175); Te wirkt bei 100° etwas weniger rasch nach der ersten Gleichung bei Se (Senderens l. c.). NH_3 reagirt nach: $2AgNO_3 + 4NH_3 = (NH_3.Ag)_2O + 2NH_4.NO_3$ (Prescott, Ch. N. **42**. 31), bei Zusatz von so viel NH_3, dass $(NH_4).NO_3$ entstehen kann, nach: $2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O = Ag_2O + 2(NH_4)NO_3$, weiterhin wird Ag_2O im $NH_4.NO_3$ gelöst und durch mehr NH_3 $AgNO_3.2NH_3$ gebildet (Draper, Pharm. J. Trans. [3] **17**. 487); konz. HNO_3 löst $AgNO_3$ nicht, sondern fällt es aus wässerigen Lsgn. (Schweigger-Seidel, Schw. **64**. 127); P in feiner Vertheilung fällt aus verd. Lsgn. langsam metallisches Ag (Stas), amorpher P reagirt nach: $10AgNO_3 + P_2 + 3H_2O = 6Ag + 2H_3PO_4 + 10HNO_3$ (Senderens l. c.); PH_3 wirkt auf konz. $AgNO_3$-Lsg. nach derselben Reaktionsgleichung wie AsH_3 und SbH_3, nämlich nach: $6AgNO_3 + PH_3 = 2(PAg_3.3AgNO_3) + 3HNO_3$ unter Bildung einer sehr unbeständigen gelben Verbindung, die sich bald dunkel färbt; beim Einleiten von fast reinem PH_3 in konz. $AgNO_3$-Lsg. können in Folge der Bildung von selbstentzündlichem PH_3 Explosionen eintreten; wegen der leichten Oxydirbarkeit des PH_3 sind die Erscheinungen nicht so einfach wie bei AsH_3 und SbH_3 (Vitali, L'Orosi, **15**. 397; **16**. 10); vergl. auch bei $PAg_3.3AgNO_3$ (Poleck und Thümmel). As reduzirt unter Bildung von As_4O_6 (Senderens l. c.); AsH_3 färbt mit $AgNO_3$ getränktes Papier bei Anwendung von konz. Lsg. sofort, von verd. Lsg. nach einiger Zeit dunkel, $0{,}0000032\,As_4O_6$ sind so noch nachweisbar (Reichardt, A. P. [3] **21**. 585); die Reaktion soll nach Lassaigne $12AgNO_3 + 2AsH_3 + 3H_2O = 12Ag + As_2O_3 + 12HNO_3$ sein, kann aber nicht richtig sein, da feinvertheiltes Ag schon von 0,4%iger Säure angegriffen wird (Marchlewski, B. **24**. 2269); nach Vitali (l. c.) verläuft die Reaktion nicht, wie Lassaigne annimmt, sofort unter Abscheidung von metallischem Ag, sondern nach: $6AgNO_3 + 2AsH_3 = 2AsAg + 6HNO_3$ und $6AgNO_3 + 2AsAg_3 = 2(AsAg_3.3AgNO_3)$ erfolgt anfangs die Bildung eines gelben Niederschlages, der erst weiterhin nach $2(AsAg_3.3AgNO_3) + 6H_2O = 6Ag_2 + 2H_3AsO_3 + 6HNO_3$ unter Abscheidung von Ag zerfällt; der von Marchlewski gegen die Lassaigne'sche Reaktion erhobene Einwand, dass metallisches Ag neben freier HNO_3 nicht bestehen könne, ist nicht zutreffend, es wird kein Ag gelöst, keine HNO_2 gebildet, die Abscheidung von metallischem Ag erfolgt nur durch AsH_3, nicht den damit gemengten H; vergl. auch bei $AsAg_3.3AgNO_3$ (Poleck und Thümmel). Na_3AsS_4 wirkt verschieden, je nachdem das Salz allein oder bei Gegenwart von Säure oder NH_3 einwirkt; im letzteren Falle entstehen nur Ag_2S und Ag_3AsO_4; bei Gegenwart von Säure theilweise



auch Ag_3AsO_3, um so mehr, je mehr Säure zugegen (Preis und Raymann, Ch. C. **1887**. 32). SbH_3 wirkt der gewöhnlichen Annahme gemäss nach: $6AgNO_3 + 2SbH_3 = 2SbAg_3 + 6HNO_3$; nach Vitali (l. c.) ist auch bei SbH_3 ein ganz analoger Vorgang wie bei AsH_3 anzunehmen. der schwarze Niederschlag ist nicht $SbAg_3$, sondern besteht der Gleichung $2(SbAg_3.3AgNO_3) + 6H_2O = 6Ag_2 + 2H_3SbO_3 + 6HNO_3$ entsprechend aus Ag und H_3SbO_3, die durch HCl wie Weinsäure vollständig entzogen werden kann, indess metallisches Ag zurückbleibt; bei der Einwirkung von HCl auf den Niederschlag tritt keine H-Entwickelung ein; vergl. auch bei $SbAg_3.3AgNO_3$ (Poleck und Thümmel). CO und CO_2 gemengt, reduziren nicht, Leuchtgas gibt nach 14 Tagen deutlichen Niederschlag (Ag_2S ?) (Gore, Ch. N. **48**. 295); SiH_4 scheint analog wie andere Metalloid-H-Verbindungen zu wirken (Buchner, B. **1885**. 317; vergl. auch Poleck und Thümmel, B. **1883**. 2435); Cu wirkt nicht, wie Gladstone und Tribe (Ch. N. **24**. 4) annehmen, derart, dass der Gehalt der $AgNO_3$-Lsg. in Prozenten zu der chemischen Wirkung im Verhältniss von 2 : 3 steht, sondern die Wirkung ist abhängig von der Konzentration (Langley, Soc. **45**. 633).

Anwendung. In der Photographie, der Analyse. In der Form von Höllenstein, Lapis infernalis, als Aetzmittel in der Chirurgie.

Verbindungen des $AgNO_3$. **$AgNO_3.AgCl$** fällt aus der Lsg. von pulverigem, mit HCl gewaschenem Ag in HNO_3 in deutlichen Kryst., die durch Waschen mit einem Gemische gleicher Theile Alk. und Ae. von $AgNO_3$ zu befreien sind. Farblose, glänzende Prismen, S. 160°, die sich am Lichte nur langsam schwärzen, durch H_2O rasch, durch Alk. langsam, durch Alk. und Ae. nicht zersetzen (Reichert, J. pr. **92**. 237). Aus der Lsg. von AgCl in $AgNO_3$-Lsg. kryst. reines oder fast reines AgCl aus (Schnauss, A. P. [2] **82**. 260; Kremer, P. A. **92**. 497; Risse, A. **111**. 39; Debray, C. r. **70**. 995).

$AgNO_3.AgBr$ wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten als krystallin. erstarrende Masse vom S. 182° erhalten (Kremer l. c.); auch durch Lösen von frisch gefälltem AgBr in sehr konz. heisser Lsg. von $AgNO_3$ und Abkühlen, Trennen der Mutterlauge von den feinen Kryst. vor dem völligen Erkalten, da sonst $AgNO_3$ mit ausfällt (Risse l. c.); bei der Einwirkung von $C_2H_4.Br.Cl$ auf $AgNO_3$ bei Gegenwart einer zur völligen Lsg. unzureichenden Menge von Alk. auf dem Wasserbade (Henry, C. r. **96**. 1062). Seidenglänzende Nadeln (Riche, J. Ph. [3] **33**. 343; Risse l. c.), farblos, schwärzt sich bald am Lichte. S. 175°; erstarrt zur gelblichen, krystallin. Masse, wird durch H_2O, Alk. sofort zersetzt (Risse l. c.).

$AgNO_3.AgJ$ entsteht durch vollständige Sättigung der siedenden, mässig konz. Lsg. von $AgNO_3$ mit AgJ und Abkühlen, auch beim Lösen eines Gemenges von Ag_2O und AgJ in HNO_3 (Preuss, A. **29**. 329; Stürenberg, A. P. [2] **143**. 12); aus konzentrirterer oder HNO_3-haltiger Lsg. scheidet sich je nach der Menge des gelösten AgJ ein hell- bis braungelbes Oel aus, das beim Erkalten zur gelben, krystallin. Masse erstarrt; es enthält 2 bis $9AgNO_3$ auf 3AgJ (A. W. Hofmann, Phil. J. Trans. [2] **1**. 29), gibt mit $AgNO_3$ und HNO_3 gekocht beim Abkühlen Kryst. von $AgNO_3.AgJ$, die davon abgegossene Flüss. enthält nur

ca. 2,87% AgJ (Kremer, J. pr. **71.** 54); bildet sich auch bei der Einwirkung von C_2H_4.J.Cl auf $AgNO_3$ bei gewöhnlicher T. (Henry, C. r. **96.** 1149). Wasserhelle Nadeln, auch deutliche Kryst., anscheinend regulär (Schnauss l. c.), weiss, krystallin. (Kremer l. c.), S. 94° (Kremer), schwärzt sich rasch am Lichte (Schnauss), ist fast unempfindlich gegen Licht (Kremer); H_2O scheidet AgJ ab, das sich in der Wärme wieder löst, worauf $2AgNO_3$.AgJ kryst. (Stürenberg l. c.); wenig H_2O löst ohne Zersetzung, mehr H_2O fällt AgJ vollständig (Kremer), absoluter Alk. zersetzt nicht, löst aber auch nicht; konz. Lsg. von $AgNO_3$ löst die Verbindung (Schnauss); beim Schmelzen löst es überschüssiges AgJ, färbt sich gelb, der S. wird erniedrigt (Kremer).

$2AgNO_3$.AgJ entsteht durch Lösen von AgJ in siedender, ziemlich konz. Lsg. von $AgNO_3$ und Abkühlen (Stürenberg l. c.); 100 Thle. einer bei 11° ges. $AgNO_3$-Lsg. nehmen in der Kälte 2,3, beim Sied. 12,3 Thle. AgJ auf (Schnauss); aus der Mutterlauge des beim vorigen Salz erwähnten gelben Oeles (Hofmann l. c.); durch wiederholtes Kochen dieses Oeles mit Lsg. von $AgNO_3$ als schwach gelblicher, in wenig H_2O völlig lösl. Rückstand (Risse l. c.); durch Fällung der Lsg. des vorigen Salzes in siedender, konz. Lsg. von $AgNO_3$ mit Alk. (Stürenberg l. c.); durch Zusammenschmelzen von $2AgNO_3$ und 1AgJ als krystallin. erstarrende, zum Theil in heissem H_2O lösl. Masse; die wässerige Lsg. gibt beim Erkalten Kryst. von $2AgNO_3$.AgJ (Risse). Perlglänzende Nadeln (Weltzien, A. **95.** 127), aus verd. Lsg. lange, farblose Nadeln, aus konz. Lsgn. kleine Schuppen (Riche l. c.); schwärzt sich rasch am Lichte; S. 105°, Erstarrungspunkt 98°. Beim Erstarren steigt die T. wieder auf 105° (Risse); durch H_2O zersetzlich (Weltzien; Riche); die Zersetzung ist unvollständig, weil das ausgeschiedene AgJ die weitere Einwirkung verhindert; auch durch viel Alk. zersetzlich (Risse; Henry), in wenig siedendem H_2O lösl. (Risse).

$AgNO_3.Ag_2S$ fällt beim Einleiten von H_2S in konz. $AgNO_3$-Lsg. als gelbgrüner Niederschlag aus, der sich durch Auswaschen mit H_2O oder Alk. unter Abscheidung von Ag_2S schwärzt, wird von verd. HNO_3 nicht verändert, verliert lufttrocken bei 180° fast nichts an Gewicht, ist dann ein dunkelgrünes Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, amorph, empfindlich gegen Licht, gibt beim schwachen Erhitzen rothe Dämpfe unter gleichzeitiger Schwärzung, bei stärkerem Erhitzen entweicht ein Theil des S als SO_2, bei starkem Glühen bleibt Ag zurück (Poleck und Thümmel, B. **1883.** 2435).

$AgNO_3.NH_3$. Auf Zusatz von NH_3 zu neutraler Lsg. von $AgNO_3$ fällt ein anfangs weisser, rasch braunschwarz werdender, nur Spuren von NH_3 und HNO_3 enthaltender Niederschlag, der höchstens 6,7% des vorhandenen Ag beträgt; durch Abdampfen des Filtr. auf dem Wasserbade erfolgt noch Abscheidung von etwas Ag und Ag_2O, und nach nochmaligem Filtriren erstarrt die Flüss. zu einem Magma von farblosen, glänzenden Krystallnadeln, die mit Alk. und Ae. zu waschen, in niedriger T. zu trocken sind. Schwärzt sich am Lichte, ist in H_2O nur zum Theil unter Abscheidung eines braunen Niederschlages lösl., ziemlich lösl. in Alk., nur sehr wenig in Ae., aus der alkoholischen Lsg. durch Ae. in schönen, glänzenden Nadeln abscheidbar, dem Verhalten gegen C_2H_5.J zufolge nicht $(NH_3.Ag)NO_3$, sondern entweder

$AgNO_3.NH_3$ oder $NO(OH)(OAg)(NH_2)$ (Reychler, B. 1883. 990, 2420).

$AgNO_3.2NH_3$ entsteht durch Uebersättigen von $AgNO_3$-Lsg. mit NH_3 (Wetzlar, Schw. 53. 103; Mitscherlich, P. A. 9. 413); dabei bildet sich zuerst Ag_2O nach: $2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O = Ag_2O + 2NH_4.NO_3$; das Ag_2O löst sich grösstentheils im $NH_4.NO_3$ und auf Zusatz von mehr NH_3 entsteht $AgNO_3.2NH_3$; entsteht auch aus $AgNO_3$, $(NH_4)NO_3$ und NH_3 (Draper, Pharm. J. Trans. [3] 17. 487). Lange, schöne, glänzende, rhombische Prismen (Marignac, A. Min. [5] 12. 24), schwärzt sich am Lichte (Mitscherlich), ist bei 100° von konstantem Gewicht (Marignac), schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich nach: $3AgNO_3.2NH_3) = 3Ag + 3NH_4.NO_3 + 2NH_3 + N$ (Kane, A. ch. 72. 282); llösl. in H_2O. H_2O_2 fällt feinvertheiltes, metallisches Ag, wahrscheinlich nach vorübergehender Bildung von Ag_2O_2 nach: I. $2(AgNO_3.2NH_3) + H_2O_2 = Ag_2O_2 + 2NH_4.NO_3 + 2NH_3$ und II. $Ag_2O_2 + 2H_2O_2 = Ag_2 + 2H_2O + 2O_2$ (Weltzien, A. 138. 129: Böttger, D. 210. 317); P_2S fällt einen grauschwarzen, zumeist aus Ag_2S bestehenden Niederschlag (Berzelius, A. 46. 140); KOH gibt Berthollet's Knallsilber (Draper l. c.); As, Sn, Zn, Cd, Pb, Cu reduziren rasch zu Ag, Sb und Hg wirken langsamer, Bi und Fe gar nicht (Fischer).

$AgNO_3.3NH_3$ entsteht bei der Absorption von NH_3-Gas durch trockenes $AgNO_3$ bei einer bis zum S. sich steigernden T.-Erhöhung; weisse Masse, die beim Erwärmen NH_3 entwickelt, ganz lösl. in H_2O (Rose, P. A. 20. 153).

$AgNO_3.3KNO_3$. Die beiden Salze kryst. in allen Verhältnissen mit einander, bei wenig $AgNO_3$ auch KNO_3 allein; die Kryst. des Doppelsalzes haben die Form des KNO_3 (Rose, P. A. 106. 320); beim Eindampfen einer Lsg. gleicher Mol. kryst. zuerst KNO_3 allein, dann $AgNO_3.KNO_3$; auch aus mit HNO_3 versetzten oder Lsgn. von höherer T. Die Kryst. sind monoklin (Russel und Maskelyne, Proc. R. Soc. 26. 357); kryst., wenn $3AgNO_3$ auf $1KNO_3$ in Lsg. vorhanden (Ditte, C. r. 101. 878).

$AgNO_3 + NaNO_3$. Bei Ueberschuss von $AgNO_3$ kryst. zuerst dieses, dann hexagonale Kryst. von $AgNO_3 + 2$ bis $4,2NaNO_3$ (Rose, P. A. 102. 436); bei Gegenwart von $Hg_2(NO_3)_2$ werden die Kryst. besonders gross, enthalten jedoch kein Hg (Rose, P. A. 106. 321); ein Salz $AgNO_3.NaNO_3$ existirt nicht (Russel und Maskelyne l. c.; Ditte l. c.).

$AgNO_3$ und $LiNO_3$ geben kein Doppelsalz (Russel und Maskelyne, Ditte).

$AgNO_3.(NH_4)NO_3$ entsteht wie das K-Salz (Russel und Maskelyne); beim Eindampfen der gemischten Lsg. kryst. bei Ueberschuss von $AgNO_3$ zuerst dieses, dann das Doppelsalz in dicken, glänzenden, durchsichtigen Tafeln (Ditte l. c.).

$2AgNO_3.Pb(NO_3)_2$ fällt aus den heiss gemischten Lsgn. im Vakuum; hexagonal (Stürenberg, A. P. [2] 143. 12).

$8AgNO_3.Pb(NO_3)_2.4AgJ$ entsteht durch unvollständige Sättigung der siedenden Lsg. der beiden Salze mit AgJ; farblose, tetragonale Säulen, die durch H_2O unter Abscheidung von AgJ zersetzt werden (Stürenberg l. c.).

$2AgNO_3.Pb(NO_3)_2.2AgJ$ entsteht beim anhaltenden Kochen des vorigen mit PbJ_2, jedoch nicht rein; auf Zusatz von Alk. zur Lsg. fällt zumeist das vorige als farbloser, krystallin. Niederschlag, die abfiltr. Lsg. gibt hexagonale Prismen dieses Salzes (Stürenberg l. c.).

Silber und Phosphor.

Silberphosphid. Beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. Ag mit 2 Thln. HPO_3 und 0,5 Thln. Kohle oder durch Zufügen von P zu geschmolzenem Ag entstehen weisse, körnige, krystallin., mit dem Messer schneidbare, unter dem Hammer zerspringende Massen mit 20% P-Gehalt, der beim Erhitzen an der Luft ganz abgegeben wird (Pelletier); durch Erhitzen von Ag und P im geschlossenen Rohre eine schwarze, sehr spröde Masse (Emmerling, B. **1879**. 152). P-Dampf wird von schmelzendem Ag aufgenommen, beim Abkühlen unter Spratzen wieder abgegeben (Hautefeuille und Perrey, C. r. **98**. 1378); nach Schrötter (A. W. **1849**. 2. Abth. 301) soll so schwärzlichgraues, in HCl unlösl., in HNO_3 llösl. Ag_4P_6 vom SG. 4,63 erhalten werden. Der beim Einleiten von mit P-Dampf beladener CO_2 in $AgNO_3$-Lsg. sich bildende, schwarze Niederschlag ist ein Gemenge von Ag und Silberphosphid (Fresenius und Neubauer, Fr. **1**. 340); der beim Einleiten von PH_3 in $AgNO_3$-Lsg. entstehende schwarze Niederschlag ist ein Phosphid (Thomson, Landgrebe, Schw. **55**. 96), metallisches Ag (Rose, P. A. **14**. 184), ist P-haltig (Fresenius und Neubauer l. c.), ein Gemenge von Ag und Silberphosphid (Kulisch, A. **231**. 327); es entsteht $Ag_3P.3AgNO_3$ (Poleck und Thümmel, B. **1883**. 2435). — Durch Reduktion von Ag_3PO_4 mit Kohle in mässiger Glühhitze entsteht eine locker zusammengesinterte, spröde, mit dem Messer schneidbare, im Striche silberglänzende Masse mit 33,23% P, die diesen in der Flamme unvollständig, beim Erhitzen mit Na_2CO_3 völlig abgibt (Landgrebe l. c.).

$Ag_3P.3AgNO_3$ entsteht beim Einleiten von aus PH_4J und KOH entwickeltem PH_3 in konz. $AgNO_3$-Lsg. in einer Atm. von CO_2 unter grüngelber Färbung der Flüss.; beim Verdünnen mit H_2O entwickelt sich NO_2, schwarzes Ag_3P scheidet sich ab, das sich sodann in Ag und H_3PO_3 umsetzt; durch Einwirkung der HNO_3 bildet sich H_3PO_4, so dass die Produkte der Reaktion wechselnde Mengen von Ag und Ag_3P, ausserdem von H_3PO_4 sind (Poleck und Thümmel l. c.).

Silberhypophosphat $Ag_4P_2O_6$. Darstellung u. s. w. siehe bei $H_4P_2O_6$; zersetzt sich ohne Gewichtsänderung nach: $7Ag_4P_2O_6 = 6Ag_4P_2O_7 + 2Ag_2P$ (Rammelsberg, A. B. **1891**. 369).

Silberorthophosphat Ag_3PO_4. Beim Schütteln von Na_2HPO_4-Lsg. mit Ag_2O wird nur ein Theil der Säure an Ag gebunden (Wetzlar, Schw. **53**. 100); durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. mit Na_2HPO_4 nach: $3AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$ oder mit Na_3PO_4; im ersten Falle reagirt die Flüss. sauer, im zweiten neutral (Berzelius, Mitscherlich, Graham, P. A. **32**. 45); der Niederschlag reisst etwas

$AgNO_3$ mit, das durch Waschen mit H_2O nicht zu entfernen ist (Graham).

Gelbes Pulver, amorph (Joly, C. r. **102.** 1071), durch Sättigen einer Lsg. von weniger als 38% P_2O_5 mit Ag_3PO_4 bei 80° und Abkühlen hellgelbe Kryst. (Joly l. c.); SG. 7,321 bei 7,5° (Stromeyer, Schw. **58.** 126); färbt sich beim Erhitzen rothbraun, schmilzt in Glühhitze (Berzelius), schmilzt in starker Glühhitze noch nicht, nur in der Löthrohrflamme zur dunkelbraunen Flüss., die beim Erkalten zur gelben Masse erstarrt, gibt bei längerem Schmelzen etwas $Ag_4P_2O_7$ (Stromeyer); schwärzt sich am Lichte. Llösl. in HNO_3, H_3PO_4 auch $C_2H_4O_2$; in NH_3, $(NH_4)_2CO_3$; wlösl. in $NH_4.NO_3$ und bernsteinsaurem Ammonium, zum Theil lösl. in $(NH_4)_2SO_4$; die Lsg. in HNO_3 gibt Kryst. von $AgNO_3$, die Mutterlauge enthält H_3PO_4 (Süersen, Scher. J. **8.** 120); aus der Lsg. in $C_2H_4O_2$ kryst. Ag_3PO_4 (Skey, Ch. N. **22.** 61); beim Digeriren mit den Lsgn. von NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und Eindampfen zur Trockne tritt Zersetzung ein; $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ sind ohne Wirkung (Lassaigne, J. Pharm. [3] **16.** 289).

Ag_2HPO_4 entsteht durch Lösen von Ag_3PO_4 in wässeriger H_3PO_4 oder beim Eindampfen einer, mit viel H_3PO_4 versetzten, Lsg. von $AgNO_3$ (Berzelius, A. ch. **2.** 163; Hurtzig und Geuther, A. **111.** 160) als weisse Krystallblättchen; beim Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 entsteht ein Syrup, der auf Zusatz von Ae. unter Erhitzen ein weisses Krystallpulver abscheidet, bei 100° unverändert ist, bei 170° unter Abgabe von H_2O in $Ag_4P_2O_7$ übergeht (Schwarzenberg, A. **65.** 162); beim Lösen von Ag_3PO_4 in wässeriger Lsg. von H_3PO_4 mit mehr als 40% P_2O_5 und Erkalten bilden sich farblose, von einem hexagonalen Prisma sich ableitende Kryst. (Joly l. c.), die durch H_2O in Ag_3PO_4 und H_3PO_4 zerfallen (Hurtzig und Geuther l. c.); wird durch Alk., auch Ae. nicht zersetzt (Joly); geht zwischen 110 und 150° unter H_2O-Verlust in $Ag_4P_2O_7$ über, das durch H_2O nicht in Ag_2HPO_4 zurückverwandelt wird (Joly).

$Ag_3PO_4.4NH_3$. Aus einer mit Ag_3PO_4 ges. Lsg. von NH_3 wird keine konstante Verbindung erhalten, beim Ueberleiten von trockenem NH_3 über Ag_3PO_4 bis zur Gewichtskonstanz ein schwach gelblicher Körper $Ag_3PO_4 + 3$ bis $4NH_3$ (Reychler, B. **1884.** 1840); durch Verdunsten einer Lsg. von Ag_3PO_4 in NH_3 in einem Exiccator über einem Gemenge von NH_4Cl und CaO in klaren, prismatischen Nadeln, der analogen As-Verbindung völlig gleich; wird an der Luft bald gelb, verliert über H_2SO_4 alles NH_3, trockenes Ag_3PO_4 nimmt 3 Mol. NH_3 auf (Widmann, B. **1884.** 2284).

Silberpyrophosphat $Ag_4P_2O_7$ entsteht durch Fällung von $AgNO_3$-Lsg. mit $Na_4P_2O_7$; das Filtr. ist neutral (Clarke, Schw. **57.** 421); aus einem Gemenge von Na_2HPO_4 und $Na_4P_2O_7$ wird zuerst Ag_3PO_4, dann $Ag_4P_2O_7$ gefällt (Stromeyer, Schw. **58.** 126); aus $Ag_4P_2O_6$ ohne Gewichtsänderung nach: $7Ag_4P_2O_6 = 6Ag_4P_2O_7 + 2Ag_2P$ (Rammelsberg, A. B. **1891.** 369). Weisses Pulver; SG. 5,306 bei 7,5°; schmilzt unter Glühhitze zur dunkelbraunen Flüss., die beim Erkalten zur weissen, strahligen Masse erstarrt; färbt sich am Lichte röthlich, wird beim Kochen

mit Na_2HPO_4 in Ag_3PO_4 und $Na_4P_2O_7$ zersetzt; lösl. in kalter HNO_3, durch NH_3 unverändert fällbar, geht durch Kochen der Lsg. in Säuren und Fällen mit NH_3 in Ag_3PO_4 über; unlösl. in $C_2H_4O_2$; HCl zersetzt in AgCl und $H_4P_2O_7$; lösl. auch in NH_3, durch Säuren fällbar (Stromeyer l. c.).

$Ag_2H_2P_2O_7$ fällt beim längeren Erhitzen einer ges. Lsg. von $Ag_4P_2O_7$ in wässeriger H_3PO_4, zuletzt auf 180°, als grauweisses, krystallin. Pulver, das thunlichst bald von der syrupdicken Mutterlauge zu trennen, mit Ae., dann mit Alk. zu waschen ist. Wird am Lichte schwarz, verliert bei 225° H_2O, beginnt zu schmelzen, gibt im Rothglühen den Rest des H_2O, schmilzt sodann zum schmutziggrünen Glase; H_2O zersetzt in $Ag_4P_2O_7$ und eine saure, Ag-haltige Lsg.; mässig konz. Lsg. von Na_2HPO_4 entzieht einen Theil der Säure, ohne selbst beim Kochen Ag_3PO_4 zu bilden (Hurtzig und Geuther l. c.).

Aus der Mutterlauge des vorigen fällt Ae. ein weisses, lichtbeständiges Pulver, das, mit Alk. zur Entfernung von H_3PO_4 gewaschen, **$2(Ag_2H_2P_2O_7).HPO_3$** sein soll (Hurtzig und Geuther).

$Ag_6P_4O_{13}$, Silbertetra- oder Dipyrophosphat entsteht beim Eintragen von feuchtem $Ag_6P_6O_{18}$, Hexametaphosphat, in kochendes H_2O oder beim allmählichen Erhitzen des trockenen Salzes mit H_2O bis zum Sied. und Schmelzen bis zur Bildung einer terpentinartigen, klebrigen Masse, die beim Abkühlen fest wird (Berzelius, P. A. **19.** 331); durch Fällung des entsprechenden Na-Salzes mit $AgNO_3$ (Fleitmann und Henneberg, A. **65.** 330); schmilzt bei 100° noch nicht, doch wenig höher, wird durch längeres Kochen mit H_2O zersetzt.

Silbermetaphosphate. **$Ag_2P_2O_6$**, Dimetaphosphat, fällt aus der Lsg. eines Alkalisalzes mit $AgNO_3$ als krystallin. Niederschlag, aus verd. Lsg. nach einiger Zeit krystallisirend; schmilzt bei schwacher Glühhitze zum klaren, in H_2O ganz unlösl. Glase (Fleitmann, P. A. **78.** 253).

$Ag_3P_3O_9.H_2O$, Trimetaphosphat. Aus den gemischten Lsgn. von $AgNO_3$ und Alkalitrimetaphosphat kryst. in 2 bis 3 Tagen durchsichtige, monokline Prismen; kryst. auch aus Lsg. in HNO_3. Gibt über H_2SO_4 kein H_2O ab, verliert bei 100° ungefähr die Hälfte, zeigt dann saure Reaktion, beim Schmelzen entweicht alles H_2O unter Aufblähen. Lösl. in 60 Thln. kaltem H_2O (Fleitmann und Henneberg l. c.).

$Ag_6P_6O_{18}$, Hexametaphosphat, entsteht durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. mit der Lsg. von frisch bereiteter HPO_3 (Berzelius), mit der Lsg. von Natriumhexaphosphat (Graham); durch Zusammenschmelzen von Ag_2O mit HPO_3 und allmähliche Krystallisation der Masse beim Abkühlen (Fleitmann, P. A. **78.** 359). Weisses Pulver, bei 100° weich, halbflüss., schmilzt in höherer T. zur wasserhellen Flüss., nach dem Erkalten eine dem Krystallglase ähnliche, rissige Masse, geht beim Kochen mit H_2O in $Ag_6P_4O_{13}$ über (Berzelius); nach Graham bereitetes ist ein weisser, dichter, in NH_3 und HNO_3, auch überschüssigem Na-Salz lösl. Niederschlag, der beim Kochen mit H_2O harzig, beim Erkalten spröde wird (Rose); nach Fleitmann kleine, glänzende Krystallschuppen, unlösl. in H_2O, durch Na_2S-Lsg. leicht zersetzt.

Silbersulfophosphat bildet sich beim Erhitzen von AgCl mit P_2S_5, bis kein PCl_3 mehr entweicht, als deutlich krystallin., dem St[illegible]

schwefel in Farbe zum Verwechseln ähnliche Masse; durch längeres Erhitzen nimmt die leichtschmelzbare Verbindung orangerothe bis grauschwarze Farbe an, gibt dann beim Zerreiben ein gelbes Pulver (Glatzel, Z. anorg. Ch. 4. 186).

Silberoxydsalze substituirter Phosphorsäuren. $\mathbf{P_2O_3(NH_2)(OAg)_3}$, Amidopyrophosphorsaures Salz, entsteht aus dem bei der Zersetzung von $P_3N_3Cl_6$ mit alkoholischem NH_3 erhaltenen NH_4-Salz der Säure mit überschüssigem $AgNO_3$ und Erhitzen des dieses Salz und AgCl enthaltenden Niederschlages zum Kochen, wodurch AgCl gelöst, das Ag-Salz der Säure als weisser Körper ungelöst bleibt; aus dem entsprechenden Fe_2O_3-Salz durch Fällen mit KOH, Neutralisiren der alkalischen Lsg. und Fällen mit $AgNO_3$; frisch gefällt weiss, nach dem Trocknen graues Pulver (Gladstone, Soc. 3. 135; Gladstone und Holmes, Soc. [2] 2. 225).

$\mathbf{P_2O_3(NH_2)_2(OAg)_2}$, Diamidopyrophosphorsaures Salz, wird durch Fällen der neutralisirten Lsg. der Säure mit $AgNO_3$ und Trennung des Salzes von dem gleichzeitig gefällten AgCl mit heisser HNO_3 erhalten (Gladstone und Holmes l. c.).

$\mathbf{P_2O_3(NH_2)_3(OAg)}$, Triamidopyrophosphorsaures Salz; neutrales entsteht auf Zusatz von $AgNO_3$ zur freien Säure als weisser, flockiger, bald körnig werdender, amorpher, in H_2O unlösl. Niederschlag, der durch HCl leicht und vollständig zersetzt wird (Gladstone, Soc. [2] 4. 1).

$\mathbf{P_2O_3(NH_2)(NHAg)_2(OAg)}$, Basisches Salz, wird durch NH_3-haltige $AgNO_3$-Lsg. als gelber Niederschlag, auch bei der Einwirkung von NH_3-haltiger $AgNO_3$-Lsg. auf das neutrale Salz erhalten. Gelbes, körniges, nach dem Trocknen orangefarbenes Pulver (Gladstone l. c.).

$\mathbf{P_4O_7(NH_2)_4(OAg)_2}$, Tetramidotetraphosphorsaures Salz, neutrales, fällt aus der Lsg. der Säure mit $AgNO_3$ als weisser oder fast weisser Niederschlag (Gladstone, Soc. [2] 6. 261).

$\mathbf{P_4O_7(NHAg)_4(OAg)_2}$, Basisches Salz, entsteht durch NH_3-haltige $AgNO_3$-Lsg. als schmutziggelber, am Lichte sich schnell verfärbender Niederschlag (Gladstone l. c.).

$\mathbf{P_2O_3N(OAg)}$, Pyrophosphornitrilsaures Salz. Aus dem K-Salz mit $AgNO_3$ als schweres, krystallin. Pulver (Holmes, Soc. [2] 7. 15).

Ag-Salze anderer substituirter Phosphorsäuren existiren entweder nicht oder konnten nicht rein erhalten werden (Gladstone, Soc. [2] 6. 621; 7. 15).

Silber und Arsen.

Silberarsenid. Beim Erhitzen von pulverigem Ag mit As entsteht ohne Feuererscheinung eine zusammengesinterte, spröde, feinkörnige, stahlgraue Masse (Gehlen); geschmolzenes Ag nimmt ein Vierzehntel seines Gewichts an As auf, wird dadurch gelb und spröde (Bergmann). Durch wiederholtes Pressen eines Gemenges von Ag und As unter 6500 Atm. bildet sich eine homogene, spröde, metallglänzende, bläulichgraue Masse (Spring, Bl. de l'acad. de Belg. [3] 5. 229). Durch Reduktion von Ag_3AsO_4 mit KCN in möglichst

niedriger T. als weisse, sehr harte, spröde Masse vom SG. 8,51, Formel AgAs; durch Umschmelzen desselben Ag_3As, SG. 9,01 (Descamps, C. r. **86.** 1022, 1065).

$Ag_3As.3AgNO_3$ (?). Aus konz. $AgNO_3$-Lsg. fällt beim Einleiten von AsH_3 kein Ag aus, wie aus verd. Lsg.; die Flüss. färbt sich intensiv gelb; nach 1 bis 2 Tagen schwindet die Färbung unter Fällung von Ag; Erwärmen oder Verdünnen mit H_2O veranlasst sofortige Fällung; entsteht auch beim Eintragen von fein gepulvertem As in konz. $AgNO_3$-Lsg., gleichfalls unter Gelbfärbung und Auftreten saurer Reaktion; bei grösseren Mengen von As kommt es zur heftigen Reaktion, Entwickelung von NO, Abscheidung von Ag und Bildung von H_3AsO_3. Die gelbe Verbindung bildet sich auch beim Ueberleiten von AsH_3 über festes $AgNO_3$; die Reindarstellung gelingt nicht; Bildung wahrscheinlich nach: $6AgNO_3 + AsH_3 = 3AgNO_3.Ag_3As + 3HNO_3$ (Poleck und Thümmel, B. **1883.** 2435; vergl. auch oben bei $AgNO_3$, Vitali l. c.).

Silberarsenit Ag_3AsO_3. Durch Fällung wässeriger $AgNO_3$-Lsg. mit Kalium- oder Ammoniumarsenit entsteht sowohl dieses Salz wie auch $2Ag_2O.As_2O_3$; siedende Lsg. von As_4O_6 gibt in konz. $AgNO_3$ nur wenig Niederschlag, auf Zusatz von Alkali fällt Ag_3AsO_3 (Kühn, A. P. [2] **69.** 267; Filhol, J. Pharm. [3] **14.** 331); bei Zusatz von NH_3 bleibt in dem entstehenden $NH_4.NO_3$ ein Theil des Ag_3AsO_3 gelöst (Kühn l. c); bei der Fällung einer $AgNO_3$-Lsg. mit $K_2O.3As_2O_3.2H_2O$ werden auf 1 As 3 Ag verbraucht; der gelbe, anfangs voluminöse, später krystallinisch werdende Niederschlag ist ein Gemenge von Ag_3AsO_3 und As_4O_6; das saure Filtr. gibt, mit mehr $AgNO_3$ versetzt und mit NH_3 neutralisirt, Ag_3AsO_3, ebenso verhält sich $2Na_2O.3As_2O_3$ (Bloxam, Soc. **15.** 281; auch Santos, Ch. N. **38.** 94).

Eigenschaften. Gelbes Pulver, das sich am Lichte braun, grünlich (Filhol), dunkler (Santos l. c.) färbt, auch im Dunkeln nach einiger Zeit grünlichgelb wird (Kühn), beim Trocknen gelb bleibt, bei 140 bis 150° fast ohne Gewichtsverlust schwarz wird, in höherer T. schmilzt und nach: $4Ag_3AsO_3 = Ag_4O + Ag_2 + 2Ag_3AsO_4 + As_2O_3$ zerfällt, beim heftigen Glühen im Glasrohr unter weiterer Abgabe von As_4O_6 in As-freies Ag und Ag_3AsO_4 übergeht (Simon, P. A. **40.** 419). Unlösl. in H_2O, llösl. in NH_3, besonders bei Gegenwart von Ammoniumarsenit (Marcet), in NH_3 nur theilweise lösl., bei Gegenwart von Alkalinitraten dagegen völlig lösl.; die Löslichkeit scheint von der Art der Fällung mit weniger oder mehr $AgNO_3$, somit von der Bildung saurer oder des neutralen Salzes abhängig zu sein (Santos l. c.); die Lsg. in NH_3 scheidet beim Erhitzen metallisches Ag ab (Kühn); llösl. in HNO_3 und anderen Säuren; HNO_3 führt in AgH_2AsO_4 über (Kühn); in Lsg. von $K_2O.2As_2O_3.2H_2O$ zur farblosen Flüss. lösl. (Kühn). KOH löst (Reynoso, C. r. **31.** 68); löst nicht, sondern zersetzt in Kaliumarsenit, Arseniat, Ag und Silberarsenid, bei wiederholtem Kochen nach: $2Ag_3AsO_3 = Ag_4O + Ag_2 + As_2O_5$ (Kühn, Wöhler); die Lsg. in KOH scheidet schwarzes, pulveriges Ag ab, wird durch NaCl nicht gefällt, scheidet auf Zusatz von $PdCl_2$ oder $PtCl_2$ ein Gemenge dieser Metalle und Ag ab (Reynoso l. c.).

in $NH_4.NO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$ unvollständig lösl., wird durch NH_4Cl zu AgCl zersetzt (Wittstein, Rep. 51. 41), lösl. in $C_2H_4O_2$, leichter als Ag_3PO_4 (Rose), in der Kälte nur wlösl. (Santos l. c.).

$2Ag_2O.As_2O_3$, neutrales Salz der Diarsenigen Säure, fällt aus wässeriger Lsg. von $2K_2O.As_2O_3$ mit $AgNO_3$ als gelber Niederschlag (Pasteur, J. Ph. [3] 13. 395; Girard, C. r. 34. 918); auch aus $(NH_4)_2O.2As_2O_3$ (Pasteur).

$3Ag_2O.2As_2O_3$, neutrales Salz der Triarsenigen Säure, fällt aus $AgNO_3$-Lsg. bei Anwesenheit von viel überschüssigem $NH_4.NO_3$ durch $2K_2O.As_2O_3$ unter Entwickelung von NH_3 als weisser Niederschlag; schwärzt sich am Lichte und beim Erwärmen, beim Erhitzen sublimirt As_4O_6 unter Hinterlassung eines rothen, schmelzbaren Rückstandes; lösl. in NH_3 und Lsg. von $2K_2O.As_2O_3$ (Girard l. c.).

Silberarseniate. **Ag_3AsO_4**, neutrales Salz, entsteht durch Fällung von $AgNO_3$ durch die Lsgn. von H_3AsO_4, von neutralen und sauren Arseniaten von K, Na, NH_4; aus siedender $AgNO_3$-Lsg., auch durch syrupdicke H_3AsO_4 (Kühn, Z. Pharm. 1857. 24); neutrale und Monohydroarseniate fällen vollständig, Dihydroarseniate nur theilweise (Scheele, Opusc. 2. 52), erstere geben neutrales, die sauren Salze saures Filtr. (Mitscherlich, Graham); bei Abwesenheit von $NH_4.NO_3$ enthält der Niederschlag $AgNO_3$, bei Anwesenheit desselben ist er davon frei (Graham); aus einer bei 80° ges. Lsg. des Niederschlages in wässeriger H_3AsO_4 mit weniger als 70% As_2O_5 scheiden sich beim Abkühlen schwarze, undurchsichtige, glänzende, reguläre Kryst. ab (Joly, C. r. 103. 1071), sonst dunkelrothbrauner Niederschlag, der in hoher T. ohne Zersetzung zur braunen, an den Kanten durchscheinenden Masse schmilzt, in sehr hoher T. im geschlossenen Tiegel metallisches Ag hinterlässt (Scheele); wird durch Kohle in Glühhitze zu As-haltigem Ag reduzirt (Simon, P. A. 40. 419), lösl. in NH_3 (Scheele), llösl. in $(NH_4)_2CO_3$, unlösl. selbst beim Erwärmen in $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4.NO_3$, bernsteinsaurem Ammonium (Wittstein, Rep. 51. 41); H scheidet bei langem Einleiten in die NH_3-Lsg. etwas schwarzen Niederschlag ab, angeblich ein AgO_4-Salz (Wöhler und Rautenberg, A. 114. 119); das feste Salz wird von $FeSO_4$-Lsg. sofort zu Ag und Ag_4O reduzirt (Wöhler, A. 101. 363).

Ag_2HAsO_4, saures Salz, entsteht nach Zusammenschmelzen von 1 Mol. H_3AsO_4 mit 2 Mol. $AgNO_3$ bis zum Vertreiben der HNO_3 als gelber (?), durch H_2O sofort unter Bildung von Ag_3AsO_4 zersetzlicher Körper (Setterberg, Berz. Jahrb. 26. 208); durch Lösen von Ag_3AsO_4 in H_3AsO_4 nicht analysenrein zu erhalten. Aus der Lsg. von AgH_2AsO_4 durch Zusatz von Ag_3AsO_4 und Erwärmen auf unter 100° entstehende orangerothe, hexagonale Kryst. sind wahrscheinlich das saure Salz (Joly l. c.).

AgH_2AsO_4 wird durch Lösen von Ag_3AsO_4 in H_3AsO_4 und Verdunsten der Lsg. als farbloser Körper erhalten (Setterberg l. c.), messbare klinorhombische, weisse Prismen (Joly l. c.), die durch H_2O (Setterberg), schon durch eine Spur davon (Joly) zersetzt werden, wenig über 100° unter Abgabe von H_2O in weisses, amorphes $AgAsO_3$ übergehen, aus demselben durch H_2O-Aufnahme nur sehr langsam ent-

stehen (Joly). Das Salz konnte von Hurtzig und Geuther (A. **111.** 168) überhaupt nicht erhalten werden.

$Ag_2O.2As_2O_5$, Tetraarseniat, entsteht durch Sättigen von wässeriger H_3AsO_4-Lsg. mit Ag_3AsO_4, langsames Verdunsten der Lsg. und Waschen des abgeschiedenen Krystallpulvers mit Alk. zur Entfernung der H_3AsO_4. Krystallin., über H_2SO_4 getrocknet blendend weiss, oft auch röthlich, bei 240° noch unverändert, beim Schmelzen entweicht As_4O_6; durch kaltes H_2O langsam, durch siedendes rasch in Ag_3AsO_4 und H_3AsO_4 zersetzt; NaOH zersetzt ebenso. Llösl. in NH_3, daraus kryst. hyazinthrothe Krusten sind wahrscheinlich Ag_3AsO_4; in HNO_3 wlösl. (Hurtzig und Geuther l. c.).

Verbindungen des Ag_3AsO_4. $Ag_3AsO_4.4NH_3$ entsteht durch Lösen von Ag_3AsO_4 in überschüssigem NH_3 und Krystallisiren über einem Gemenge von NH_4Cl und CaO, auch bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf das trockene Salz. Farblose, in H_2O llösl. Nadeln, die an der Luft unter Verlust von NH_3 bald braunroth werden (Widmann, Bl. [2] 20. 64).

$Ag_3AsO_4 + AgNO_3$. Beim Verdunsten der Lsg. von Ag_3AsO_4 in HNO_3 scheiden sich zuerst kleine, schwarze Kryst. von Ag_3AsO_4, aus der syrupdicken Mutterlauge farblose, dem $AgNO_3$ ähnliche Kryst. aus, die mit H_2O sofort Ag_3AsO_4 abscheiden (Setterberg l. c.).

$3Ag_2O.As_2O_5.SO_3$ oder **$Ag_4As_2O_7.Ag_2SO_4$**, ein Doppelsalz der Pyroarsensäure, bleibt beim Abrauchen von überschüssiger, zu Ag_3AsO_4 gesetzter H_2SO_4 als geschmolzene Masse zurück, die durch H_2O, auch verd. H_2SO_4 unter Abscheidung von Ag_3AsO_4 zersetzt wird (Setterberg).

Silber und Antimon.

Silberantimonid Ag_6Sb, natürlich als Dyskrasit, selten rhombische Kryst., gewöhnlich knollige Massen, silberweiss, metallglänzend. Krystallformen bei Sandberger (J. Min. **1869.** 305), Analysen bei Klaproth (Beitr. 2. 298; 3. 173), Rammelsberg (Zeitschr. deutsch. geol. Gesellsch. **16.** 620), Plattner (Rammelsberg, Handb. **1860.** 30).

Ag_3Sb, natürlich als grossblätteriger Dyskrasit, kryst. rhombisch, auch derb, körnig. Silberweiss, metallglänzend, SG. 9,44 bis 9,82. Analysen bei Rammelsberg (l. c.), Petersen (P. A. **137.** 380). Entsteht durch Glühen von natürlichem Ag_3SbS_3, dunklem Rothgültigerz, im H-Strome neben H_2S (v. Bonsdorff, Schw. **34.** 225), durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von Ag und Sb im geschmolzenen Tiegel als weisser, harter Regulus, von blätterigem Bruche, leicht zerreiblich, SG. 8,34. Wird von H_2S leicht geschwärzt, HCl ist ohne Wirkung, HNO_3 löst Ag, oxydirt das Sb (Christofle, Recherches s. l. combin. de l'antim. Göttingen **1863.** 15). Das durch Zusammenschmelzen erhaltene Ag_3Sb verliert beim Glühen an der Luft bis auf 0,1% alles Sb, das zurückbleibende Ag ist grau, matt, kann nur durch Kupellation mit Pb rein erhalten werden (v. Bonsdorff l. c.). Durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. durch Sb bilden sich breite,

spröde, glänzende, auch bei starkem Glühen nicht zusammenschmelzende Blätter (Fischer, P. A. **10.** 606).

$Ag_3Sb.3AgNO_3$. Beim Einleiten von möglichst reinem, mit CO_2 gemengtem SbH_3 in konz. Lsg. von $AgNO_3$ färbt diese sich sofort gelb, sie enthält die nicht isolirbare Verbindung mit $AgNO_3$ (Poleck und Thümmel, B. **1883.** 2435: vergl. auch oben bei $AgNO_3$ Vitali l. c.).

Silbermetantimoniat $AgSbO_3$ entsteht durch Fällung als weisser, in H_2O unlösl. Niederschlag (Berzelius), enthält bei 80 bis 86° gefällt $2AgSbO_3.5H_2O$, bei 100° getrocknet $8AgSbO_3.5H_2O$, bei 125° $2AgSbO_3.H_2O$, bei 150 bis 200° $14AgSbO_3.4H_2O$ (Ebel, Diss. Berlin 1890; Ch. C. 1891. **2.** 414).

Silber und Wismuth.

$Ag_{12}Bi$, natürlich als Chilenit, ist amorph, körnig, silberweiss, wird an der Oberfläche leicht gelblich; Analyse von Domeyko (A. Min. [4] **5.** 456).

Die beiden Elemente lassen sich in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen; die Legirungen sind in der Farbe wie Bi, spröde, blätterig, geben durch Erhitzen an der Luft geschmolzenes Bi_2O_3 und Ag. Das Gemisch von 1 Thl. Ag und 1 Thl. Bi dehnt sich beim Erstarren nicht aus, das von 1 Thl. Ag und 2 Thln. Bi dagegen wohl (Marx, Schw. **58.** 471). Das SG., auf H_2O bei 0° im Vakuum = 1 bezogen, ist für

Ag_4Bi	10,323	bei	15,1°	$AgBi_6$	9,859	bei	21,0°
Ag_2Bi	10,197	„	13,2	$AgBi_{12}$	9,836	„	21,8
AgBi	10,068	„	15,6	$AgBi_{24}$	9,820	„	23,3
$AgBi_2$	9,966	„	14,9	$AgBi_{50}$	9,813	„	23,6
$AgBi_4$	9,899	„	15,2	$AgBi_{200}$	9,802	„	23,5

(Matthiessen und Holzmann, P. A. **110.** 21).

Alle zeigen beim Abkühlen starke Kontraktion, der noch flüss. innere Theil bricht durch die schon erstarrte Kruste durch (Matthiessen und Holtzmann, auch Kayser, B. **1869.** 309).

Silber und Kohlenstoff.

Silberkarburete. **Ag_4C.** Beim Schmelzen von Ag mit Kienruss im Tiegel werden ca. 3% C aufgenommen (Gay-Lussac, A. ch. **58.** 223).

Ag_2C entsteht beim Glühen von cuminsaurem Silber, $C_6H_4.C_3H_7.COOAg$, im offenen Tiegel als gelber, matter, durch Glühen sich nicht verändernder Rückstand; enthält 5,52% C, der beim Lösen des Karburetes in HNO_3 als solcher ungelöst bleibt (Gerhardt und Cahours).

Ag_2C_2 bildet sich beim längeren Erhitzen von brenztraubensaurem Silber, $CH_3.CO.CO_2Ag$, als graues, durch Poliren metallglänzendes Pulver, das nach dem Auskochen mit K_2CO_3, Waschen mit H_2O und Trocknen an der Luft durch Glühen 10,51% C abgibt (Berzelius,

P. A. 36. 28); ähnlich ist das aus malleïnsaurem Silber, $C_2H_2(CO_2Ag)_2$, zurückbleibende Karburet (Regnault, A. 19. 153).

Silberkarbonat.

Ag_2CO_3.

Bildung. Ag_2O zieht beim Auswaschen und Trocknen an der Luft CO_2 an (Fischer, Kastn. 9. 356; Rose, P. A. 85. 314); Ag_2CO_3 entsteht beim längeren Stehen einer mit NaOH versetzten Lsg. von $Ag(NH_3)_2.NO_3$ an CO_2-haltiger Luft, nachdem von zuerst niederfallendem Ag_2O abfiltr. worden ist (Vogel, A. B. 1862. 545); durch Fällen von $AgNO_3$-Lsg. mit neutralen oder sauren Alkalikarbonaten (Wetzlar, Schw. 52. 100); wird ganz rein, weiss nur durch die theoretische Menge von K_2CO_3 erhalten, bei Ueberschuss von K_2CO_3 enthält es stets Ag_2O oder $3Ag_2O.2CO_2$ (Bohlig, A. P. [3] 23. 381). Fällung mit $KHCO_3$ gibt in der Kälte wie in der Wärme stets Ag_2CO_3 (Setterberg, Berz. Jahrb. 26. 208); auch aus $2AgNO_3$ und $1Na_2CO_3$ bei jeder T., aus konz. wie verd. Lsgn. (Rose l. c.); der Niederschlag ist je nach Umständen Ag_2CO_3 oder ein Gemenge mit Ag_2O; bei Anwendung gleicher Mol. der beiden Salze enthält er bei nicht grösserer Verdünnung als 0,25% nur Ag_2CO_3, bei grösserer Verdünnung eine mit der Verdünnung wachsende Menge von Ag_2O, bei 0,03% nur Ag_2O; Ueberschuss von K_2CO_3 fällt um so mehr Ag_2O, je grösser der Ueberschuss; bei Ueberschuss von $AgNO_3$ bleibt der Niederschlag unter der $AgNO_3$-Lsg. weiss, färbt sich nur oberflächlich violett, wird beim Auswaschen gelb. Bei 0° wird durch überschüssiges Na_2CO_3 ein Ag_2O-freier Niederschlag gefällt, bei 100° gefällt ist der Niederschlag nur bei $5AgNO_3$ auf $1Na_2CO_3$ Ag_2O-frei (Joulin, A. ch. [4] 30. 260).

Eigenschaften. Anfangs weisser, beim Auswaschen gelb werdender Niederschlag, bei Ueberschuss von $AgNO_3$ sofort gelb (Fischer l. c.). Aus $Ag(NH_3)_2.NO_3$ dargestellt durchsichtige, citronengelbe Nadeln, auch Rhomboëder, die das Licht polarisiren, sich durch theilweise Reduktion grau färben (Vogel l. c.). SG. 6,077 (Karsten), 6,0 (Kremers). Die Bildungswärme für $(Ag^2,C,O^3) = 122920$ cal., für $(Ag^2,O^2,CO) = 93920$ cal., für $(Ag^2,O,CO^2) = 25960$ cal., für $(Ag^2O,CO^2) = 20060$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382).

Ag_2CO_3 schwärzt sich am Lichte, auch bei gelindem Erwärmen (Fischer l. c.), verliert bei 200° die CO_2 ganz (Rose), bei 150° beträgt die Spannung 125 mm, nach dem Erwärmen auf 125, 175, 200 und 225° findet so gut wie keine Wiederaufnahme von CO_2 statt (Joulin). Kaltes H_2O zersetzt weder frisch gefälltes, feuchtes noch trockenes Ag_2CO_3, beim Sied. tritt theilweise Bildung von Ag_2O ein; in sehr grosser Verdünnung (1 g Ag_2CO_3 auf 2 l H_2O) tritt portweinrothe Färbung ein (Joulin).

$3Ag_2O.2CO_2$ entsteht aus $AgNO_3$-Lsg. mit einem grossen Ueberschuss von Na_2CO_3 in Siedehitze; schwarzes, bei 100° getrocknet braun

Pulver, das aus mikroskopischen Nadeln und körnigen Massen besteht, vielleicht ein Gemenge von Ag_2O und $2Ag_2CO_3$ ist (Rose, P. A. 85. 314).

Verbindungen des Ag_2CO_3. **$Ag_2CO_3.4NH_3$** fällt aus einer Lsg. von Ag_2CO_3 in NH_3 mit absolutem Alk. als graues, nach dem Trocknen dunkles Pulver; beginnt bei 80° NH_3 zu entwickeln, bei 100° hört die Entwickelung wieder auf. Lösl. in NH_3, kryst. daraus in unregelmässigen, nadelförmigen Kryst., färbt sich mit NH_3, bevor Lsg. erfolgt, tief schwarz (Kern, Ch. N. **31**. 231).

$Ag_2CO_3.K_2CO_3$ ist in Lsg. durch Eintragen von Ag_2CO_3, auch AgCl in kalte K_2CO_3-Lsg. zu erhalten; beim Erwärmen der Lsg. fällt ein durch die organische Substanz des Filters sich schwärzender Niederschlag (Wittstein, Rep. **81**. 145); beim Eingiessen von $AgNO_3$-Lsg. in konz. Lsg. von K_2CO_3 und $KHCO_3$ entsteht es als amorpher, gelblichweisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in mikroskopische Kryst. verwandelt, durch Erwärmen mit der Flüss. gelöst wird; die Lsg. scheidet beim Abkühlen schöne, bis 2 cm grosse, vollkommen durchsichtige, silberglänzende Kryst. ab. SG. 3,769; schwärzt sich am Lichte, wenn vor Staub geschützt, nicht; H_2O zersetzt unter Entziehung von K_2CO_3 und Hinterlassung von gelbem Ag_2CO_3 in der ursprünglichen Krystallform, beim Erhitzen zerfällt es in Ag_2O resp. in höherer T. in Ag, O und K_2CO_3 (de Schulten, C. r. **105**. 811).

Das entsprechende Na-Doppelsalz ist nicht analysenrein zu erhalten (de Schulten l. c.)

Silbercyanid.

AgCN.

Bildung. Durch Fällung von $AgNO_3$- oder Ag_2SO_4-Lsg. mit HCN, auch Alkalicyaniden, wenn dieselben nicht im Ueberschuss sind (Scheele, Opusc. **2**. 165); am reinsten durch Fällung von $AgNO_3$ mit AgCN.KCN (Glassford und Napier, Phil. Mag. **25**. 66); geht durch Kochen mit konz. Lsg. von Na_2CO_3, besser K_2CO_3 theilweise in Lsg., scheidet sich beim Abkühlen in feinen Nadeln wieder aus (Bloxam, Ch. N. **50**. 155).

Eigenschaften. Nach dem Trocknen weisses Pulver, feine Krystallnadeln (Bloxam), am Lichte unverändert, SG. 3,943 (Giesecke, J. **1860**. 17), 3,988 (Schröder, B. **13**. 1074), gibt beim Erhitzen die Hälfte des $(CN)_2$ als Gas ab, die andere Hälfte bleibt als Paracyansilber zurück (Rammelsberg, P. A. **73**. 80). Unlösl. in H_2O, verd. Säuren, lösl. in NH_3, daraus durch Säuren fällbar, lösl. auch in NH_4-Salzen (Wittstein) und Alkalicyaniden. Die Bildungswärme für $(Ag + CN) = 3600$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29**. 241), für $Ag_2O + 2HCN$ flüss. $= 2AgCN + H_2O$ flüss. $= 42600$ cal., für $Ag_2O + 2HCN$ Gas $= 2AgCN + H_2O$ Gas $= 44400$ cal., für $Ag_2O + 2CNH$ Gas $= 2AgCN + H_4O$ flüss. $= 54000$ cal. (Berthelot, C. r. **77**. 388), für $(Ag,C,N) = -31455$ cal., für $(Ag,CN) = 1395$ cal.,

für $(Ag^2O, 2HCNAq) = 42310$ cal., für $(Ag^2O, 2HCN) = 54510$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 382).

Cl gibt bei Gegenwart von H_2O AgCl und freies CN (Liebig, P. A. 15. 571), HCl gibt sofort AgCl und HCN, KCl beim Kochen AgCl und KCN (Liebig, Schw. 49. 253), $HgCl_2$ gibt AgCl und $Hg(CN)_2$ (Henry und Boutron-Charland, J. Ph. 22. 112), KJ verhält sich wie KCl, S gibt beim Erhitzen AgSCN (Henry, J. Ph. 23. 23), H_2S zersetzt in Ag_2S und HCN, konz. H_2SO_4 zerstört das CN beim Kochen, ebenso HNO_3 (Ittner).

Gelatinöses AgCN wurde einmal, nicht wieder, erhalten durch Schmelzen von AgCl mit KCN, Kochen der erkalteten Masse mit H_2O und Stehenlassen der Flüss.; das Glasgefäss war mit einer gelatinösen durchsichtigen Masse erfüllt, die ähnlich aber dicker als $Al_2(OH)_6$ war, durch Austrocknen stark schrumpfte, llösl. in NH_3, daraus durch HNO_3 fällbar war, beim Erhitzen nicht schmolz, unter Hinterlassung von metallischem Ag zersetzt wurde; die Masse gab die CN-Reaktionen, enthielt aber 5% Ag weniger, als die Formel verlangt (Frankel, Ch. C. 1893. [2] 965).

Verbindungen des AgCN. **AgCN.HCN** entsteht aus $2AgCN.Ba(CN)_2$ durch H_2SO_4. Gelbliche, schwach saure Flüss., die nach HCN riecht, ziemlich haltbar ist, sich mit ätzenden Alkalien sehr leicht, mit Karbonaten schwieriger vereinigt (Meillet, N. J. Pharm. 3. 443).

AgCN + NH_3 fällt aus einer heissen Lsg. von HCN und NH_3 mit verd. $AgNO_3$-Lsg. beim Akkühlen in grossen, glänzenden Tafeln, die schon bei mässiger Wärme alles NH_3 verlieren, milchweiss werden (Liebig und Redtenbacher, A. 38. 129). Monokline Tafeln (Weith, Z. 1869. 380).

AgCN.KCN wird durch Lösen von AgCN in KCN (Ittner), auch von AgCl erhalten (Liebig, Schw. 49. 253); durch Lösen von metallischem Ag in KCN oder $K_4Fe(CN)_6$ (Bagration), von AgCl oder AgCN in $K_4Fe(CN)_6$ oder $K_6Fe_2(CN)_{12}$ (Bouilhet, A. ch. [2] 34. 153). Regelmässige Octaëder, auch federförmig gestreifte Blättchen (Rammelsberg, P. A. 38. 376), farblose, sechsseitige Blättchen (Ittner), kleine rhombische Säulen (Glassford und Napier l. c.), federförmige Lamellen, bei langsamem Verdunsten sechsseitige Tafeln (Baup, A. ch. [2] 53. 462). Luftbeständig, schwärzt sich am Lichte in fester Form, nicht in Lsg. (Glassford und Napier). H_2S fällt daraus Ag_2S, alle stärkeren Säuren in Verdünnung, auch $C_2H_4O_2$, fällen AgCN, Alkalien und Chloride fällen nicht. Lösl. in 8 Thln. kaltem, 1 Thl. siedendem H_2O (Glassford und Napier), in 4 Thln. H_2O von 20° (Baup l. c.), auch in siedendem Alk., in 15 Thln. 85%igem Alk. von 20° (Baup). Die Bildungswärme für AgCN + KCN = 5600 cal. (Berthelot, C. r. 77. 388).

AgCN.NaCN, wasserfreie Blättchen, lösl. in 5 Thln. H_2O von 20°, in 24 Thln. 85%igem Alk. von 20° (Baup, A. ch. [2] 53. 462).

2(**AgCN.KCN**).**AgCN.NaCN**, kurze, rhomboidale Prismen, lösl. in 4,4 Thln. H_2O von 15°, in 22 Thln. 85%igem Alk. von 17° (Baup l. c.).

AgCN + $Ca(CN)_2$. Der aus $AgNO_3$-Lsg. durch $Ca(CN)_2$ entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschusse, HCl fällt die Lsg. nicht (Scheele).

$AgCN + Zn(CN)_2$, weisser Niederschlag (Ittner, Glassford und Napier).

$AgCN + Cd(CN)_2$ wird aus $AgNO_3$ und $Cd(CN)_2 . 2KCN$ als weisser Niederschlag erhalten, im Ueberschusse lösl.; HNO_3 fällt daraus AgCN (Rammelsberg).

$AgCN + Pb(CN)_2$, weisser Niederschlag (Ittner).

$2AgCN . Cu_2(CN)_2$, weisser Niederschlag, wird durch mehr $AgNO_3$ blaugrau, durch HNO_3 unter Entwickelung von wenig $(CN)_2$ gelbweiss (Rammelsberg).

$6AgCN . Cu_2(CN)_2$, weisse, käsige Flocken, die bald violett, dann schwarz werden (Gmelin), im Ueberschusse von $6KCN . Cu_2(CN)_2$ lösl. (Rammelsberg).

$2AgCN . Cu(CN)_2$, blauweisser (Ittner), hellgrüner Niederschlag Glassford und Napier); Säuren lösen das Cu unter Zurücklassung von AgCN (Ittner).

$AgCN . 2AgNO_3$ fällt aus einer heissen Lsg. von AgCN in $AgNO_3$ als lange, weisse, glänzende Nadeln (Bloxam, Ch. N. **48**. 154), bildet sich auch aus AgCN durch konz. HNO_3 (Bloxam, Ch. N. **50**. 155).

Die von Wöhler (P. A. 1. 234) gegebene Formel $2AgCN . AgNO_3$ ist unrichtig (Bloxam).

Silbercyanat AgCNO entsteht durch Fällung von $AgNO_3$ mit KCNO oder $Ba(CNO)_2$, trocken ein wasserfreies, weisses Pulver (Wöhler, Gilb. 73. 166; P. A. 1. 120; 5. 385; **45**. 359); aus Harnstoff beim Abdampfen mit $AgNO_3$ (Liebig und Wöhler, A. **26**. 301; Werther, J. pr. **35**. 51); SG. 4,004 (Mendius, J. **1860**. 17); schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt und entzündet sich mit Geräusch (Wöhler); gibt bei sehr schwachem Erhitzen CN (Liebig, Kastn. **6**. 149); durch Cl in der Wärme wird das feste Salz völlig zersetzt, das in H_2O suspendirte gibt AgCl und NH_4Cl (Liebig, P. A. **15**. 561), HCl und H_2S werden unter Bildung von AgCl resp. Ag_2S und HCNO, bei ungenügender Kühlung unter Bildung von Cyamelid absorbirt (Wöhler), HNO_3 löst es unter Zersetzung, KOH entzieht HCNO (Wöhler), KCN gibt AgCN und KCNO (Glassford und Napier). Unlösl. in kaltem H_2O, wlösl. in heissem, daraus als Pulver fallend, llösl. in NH_3, gibt mit diesem eine in grossen, durchscheinenden Blättern kryst. unbeständige Verbindung (Wöhler, Gilb. **73**. 166; P. A. 1. 120).

Silbercyanurat $Ag_2H(C_3N_3O_3)$ entsteht durch Fällen heisser Lsg. von $H_3C_3N_3O_3$ mit $C_2H_3AgO_2$-Lsg. als farbloses Pulver, das aus mikroskopischen, durchsichtigen Rhomboëdern besteht. Am Lichte unveränderlich; verliert bei 200° kaum an Gewicht unter zimmtbrauner Färbung, verglimmt bei starkem Erhitzen, unlösl. in H_2O, Essigsäure, lösl. in HNO_3 unter Freiwerden von $H_3C_3N_3O_3$ (Wöhler, A. **62**. 241).

$Ag_3(C_3N_3O_3)$ wird durch Fällen von $AgNO_3$ mit $H_3C_3N_3O_3$ und überschüssigem NH_3 und Aufkochen der Flüss. als schneeweisser Niederschlag erhalten, der am Lichte, auch bei 300° unverändert bleibt, bei stärkerem Erhitzen unter Zurücklassung von Ag verzischt (Liebig, A. **26**. 123; Debus, A. **72**. 21).

$Ag_2H(C_3N_3O_3) . 2NH_3$ entsteht durch Digestion des entsprechenden Salzes mit NH_3, ohne dass es sich dabei löst; entwickelt bei 60° einen Theil, zwischen 200 und 300° alles NH_3 (Wöhler).

$Ag_3(C_3N_3O_3).(NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ (?) entsteht aus $AgNO_3$ und $(NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ als weisses Pulver, mikroskopische, lange, feine Nadeln, die mit KOH, auch für sich noch unter 100° NH_3 entwickeln (Wöhler, vergl. auch Laurent, A. ch. [2] 23. 114).

$Ag_4Pb(C_3N_3O_3)_2.H_2O$ wird aus dem Pb-Salz durch Kochen mit einem grossen Ueberschuss von $AgNO_3$ erhalten (Wöhler).

Silberrhodanid, Schwefelcyansilber AgSCN. Die freie Säure und die lösl. Salze derselben fällen aus Ag-Salzen einen weissen, käsigen Niederschlag (Porret, Phil. Trans. **1814**. 527); schwärzt sich am Lichte weniger als AgCl (Grotthus, Schw. **20**. 225; **32**. 272); durch Cl wird das trockene Salz schon bei mässiger Wärme zersetzt (Liebig, P. A. **15**. 546), nach: $3AgSCN + 12Cl = 3AgCl + 3SCl_2 + 3CNCl$ (Völkel, A. **43**. 99); unlösl. in H_2O, HNO_3, $AgNO_3$, $(NH_4)SCN$, lösl. in NH_3 (Aschoff, N. Br. Arch. **3**. 18).

$AgSCN.NH_3$ entsteht durch Lösen von AgSCN in $(NH_4)SCN$ und Zusatz von NH_3 oder HCl als perlglänzende, farblose Blättchen (Gintl, J. **1869**. 316; Gössmann, A. **100**. 76).

AgSCN.KSCN, farblose, glänzende, monokline Kryst. S. 140°, in höherer T. zersetzlich, durch H_2O wird AgSCN gefällt (Hull, A. **76**. 93).

$AgSCN.(NH_4)SCN$, weisse, glänzende Blättchen Fleischer, A. **179**. 225).

Silber und Silicium.

Siliciumsilber. Ag gibt mit Si in der Löthrohrflamme ein geschmeidiges Gemisch (Berzelius, P. A. **1**. 220), mit 3% Si unter einer Kryolithdecke einen fast silberweissen Regulus, mit 10% Si eine spröde, krystallin., schmutzigfarbene, mit 20% Si eine graue, spröde, blätterige Legirung; bei Cupelliren geben alle reines Ag (Winkler, J. pr. **91**. 193). Nach Warren (Ch. N. **60**. 5) verbindet sich Ag mit Si nicht direkt, wohl aber mit nascirendem Si beim Erhitzen von Ag und Na unter einer Schicht von K_2SiFl_6; ein kleines Stück dieser Legirung veranlasst die Vereinigung von Ag mit 10% Si. Silbersilicid mit 5% Si ist fast so spröde wie Sb, seine Farbe ähnlich der einer Ag-reichen Au-Legirung; mit reinem Ag leicht vermischbar, die so erhältliche Si-arme Legirung nimmt fertiges wie nascirendes Si gleichmässig leicht auf; das Silicid mit 10% Si ist röthlich, dem Mn ähnlich, in Pulverform durch konz. KJ zersetzlich (Warren, Ch. N. **67**. 303). Ag nimmt beim starken Erhitzen mit SiO_2 und Kienruss etwas von beiden Elementen auf (Stromeyer).

Silbersilikat. Ag_2O ertheilt Glasflüssen eine gelbe Farbe; in geschmolzenem Glase gelöstes Ag ertheilt bei raschem Abkühlen keine Farbe, durch Erwärmen bis zum ganz geringen Erweichen erscheint die gelbe Färbung, ohne dass sich mikroskopisch Ausscheidungen erkennen lassen (Ebell, B. **1883**. 2429).

$3Ag_2SiO_3.AgNO_3$ wurde zufällig beim Erhitzen einer konz. $AgNO_3$-Lsg. mit Marmor im geschlossenen Rohre auf 180 bis 300° erhalten; auch beim Zusammenschmelzen von bei 100° getrockneter SiO_2 mit

$AgNO_3$ bei 350 bis 440°. Kurze, rubinrothe Prismen, die bei Dunkelrothglut schmelzen, dabei N_2O_3 entwickeln und ein weisses Gemenge von Ag und Ag_2SiO_3 hinterlassen; llösl. in verd. HNO_3, die Lsg. trübt sich beim Abdampfen unter Abscheidung von H_2SiO_3; HCl und NH_4Cl fällen sofort AgCl, KCl ohne Wirkung, KJ fällt AgJ (Rousseau und Tite, C. r. **114**. 294).

Fluorsiliciumsilber $Ag_2SiFl_6.4H_2O$ entsteht beim Eindampfen der Lsg. von Ag_2O in H_2SiFl_6 als körnige, an der Luft zerfliessliche Kryst. (Berzelius), anscheinend quadratische oder reguläre Octaëder; S. unter 100°, gibt das H_2O nur unter Zersetzung ab (Marignac, A. Min. [5] **15**. 221); aus $AgNO_3$-Lsg. mit H_2SiFl_6 als gräulichweisser, durch verd. NH_3 zersetzlicher Niederschlag (Kern, Ch. N. **33**. 35).

Silber und Zinn.

Die Vereinigung der beiden Elemente erfolgt leicht, ohne Feuererscheinung (Gehlen); die Legirung von 1 Thl. Ag und 0,25 Thln. Sn ist hart, die mit 2 Thln. Sn duktil, leicht oxydirbar; das SG. ist höher als das theoretische (Berzelius, Lehrb.).

Das SG. der Legirungen ist, wenn Ag = 108, Sn = 116, das SG. des H_2O bei 0° im Vakuum = 1 ist, nach Matthiessen und Holzmann (P. A. **110**. 21):

Ag_4Sn	9,953	bei 14,8°		$AgSn_3$	7,963	„ 19,3°
Ag_2Sn	9,507	„ 12,9		$AgSn_6$	7,666	„ 18,4
AgSn	8,828	„ 13,9		$AgSn_9$	7,551	„ 18,8
$AgSn_2$	8,223	„ 16,3		$AgSn_{18}$	7,421	„ 18,6

Eine Legirung von 38,8 Ag, 61,1 Sn und 0,1 Cu dient zum Plombiren der Zähne (Ch. N. **21**. 105).

Silberpurpur $Ag_4O.SnO.3SnO_2.3H_2O$ (?) entsteht durch Vermischen einer verd. Lsg. von $AgNO_3$ mit verd. Lsg. von $Sn(NO_3)_2$ und Zusatz verd. H_2SO_4 als dunkelpurpurbrauner Niederschlag, der mit H_2O auszuwaschen und zu trocknen ist (Fricke, P. A. **12**. 285); statt durch Lösen von Sn in kalter HNO_3 kann $Sn(NO_3)_2$ durch Fällen von $SnCl_2$ mit $Pb(NO_3)_2$ bereitet werden (Fischer, Schw. **56**. 368); durch Fällen von mit NH_3 versetzter $AgNO_3$-Lsg. mit $SnCl_2$ als braunschwarzer Niederschlag (Fischer l. c.); $Sn(OH)_2$ mit H_2O zur dünnen, milchigen Flüss. angerührt scheidet aus neutraler, wässeriger $AgNO_3$-Lsg. bei 20° einen bei Ueberschuss von $AgNO_3$ Sn-freien, dunkelbraunen Körper ab, der getrocknet auf der Oberfläche und dem Bruche bronzeähnlich, metallglänzend, hart, spröde, gepulvert fast schwarz ist, bei 100° getrocknet durch Glühen unter theilweiser Abscheidung von Ag H_2O verliert. HCl zersetzt unter Bildung von AgCl, $SnCl_2$ und $SnCl_4$; H_2SO_4 wirkt ebenso, nebenher entsteht auch metallisches Ag, kochende konz. H_2SO_4 löst vollständig unter Bildung von SO_2; NH_3 entzieht bei 60 bis 70° Ag_2O, der Rückstand von SnO und SnO_2 enthält Ag; HNO_3 entzieht alles Ag, hinterlässt H_2SnO_3, konz.

warme HNO_3 wirkt schneller als verd., kalte; KOH löst nur SnO_2 (Schulz, Ueber eine dem Goldpurpur analoge Ag-Verbindung. Göttingen 1857).

Fluorzinnsilber $Ag_2SnFl_6 . 4H_2O$. Darstellung wie bei der Si-Verbindung; kryst. in nicht messbaren, weil etwas zerfliesslichen, wahrscheinlich quadratischen Prismen, S. unter 100°, verliert beim Schmelzen H_2O und HFl (Marignac, A. Min. [5] 15. 270).

Silberlegirungen.

Mit K ist keine Legirung mit Sicherheit bekannt; durch Glühen von Ag mit $C_4H_5KO_6$ entsteht keine (Serullas); K schmilzt mit Ag zusammen, H_2O zieht daraus KOH aus, Ag bleibt zurück (Davy).

Mit Ba. Aus Ag und BaO entsteht im Knallgasgebläse eine grauweisse, glänzende, harte, sehr dehnbare, an der Luft zu Pulver zerfallende Masse (Clark, Gilb. 62. 373); beim Weissglühen von 4 Thln. Ag mit 4 Thln. BaO und 1 Thl. Kohlenpulver bildet sich eine metallische Masse, die an der Luft zu Ag_2O und BaO zerfällt (Lampadius, Schw. 15. 146).

Mit Zn. Die Vereinigung erfolgt leicht und ohne Feuererscheinung; die Legirung von 1 Thl. Ag mit 2 Thln. Zn ist dehnbar, von feinkörnigem Bruch, weniger bläulich als Zn (Gehlen); durch Fällung von $AgNO_3$ mit Zn erhaltenes Zinksilber (Formel?) ist schwer schmelzbar wegen des vom Ag eingeschlossenen ZnO (Fischer, Kastn. 13. 224). Nach Péligot (C. r. 58. 645) sind die Legirungen mit 5, 10 und 20% Zn homogen, duktil, sehr elastisch, werden durch öfteres Auswalzen spröde, durch Ausglühen wieder duktil; fast silberweiss, in H_2S-haltiger Luft um so weniger veränderlich, je reicher sie an Zn sind; die Legirung mit 20% Zn ist auch in Alkalisulfidlsgn. unverändert; Ag_4Zn und Ag_2Zn sind dehnbar, Ag_4Zn_3 und AgZn spröde, nicht walzbar.

Mit Cd. Die Legirung von 2 Thln. Ag und 1 Thl. Cd ist hämmerbar, sehr hart und zähe, die von gleichen Theilen der beiden Metalle hämmerbar, weniger zähe, die von 1 Thl. Ag und 2 Thln. Cd spröde (Wood, Ch. N. 6. 135).

Mit Pb. Ag ist mit Pb in allen Verhältnissen zusammenschmelzbar; die Legirungen trennen sich beim Abkühlen in verschiedene Verbindungen; $Ag_{20}Pb$ ist ziemlich weiss, im Bruche grau, wenig hämmerbar; $Ag_{12}Pb$ in der Farbe wie Pt, von feinkörnigem Bruche, an feuchter Luft oxydabel; $Ag_{10}Pb$ grauweiss, im Bruche grau, zieht sich beim Erstarren, wie die vorige, stark zusammen; wird beim Erhitzen an der Luft violett, oxydirt sich zu einer blumenkohlähnlichen Masse von Ag, Pb und PbO; Ag_4Pb ist bläulichgrau, ziemlich duktil, feuchte Luft, H_2S wirken auf dieselbe stark ein, S. nahe der Kirschrothglut; Ag_2Pb_{15} erstarrt nicht homogen (Levol, A. ch. [3] 39. 163). Das SG. der Legirungen ist, wenn Ag = 108, Pb = 207,4,

SG. des H_2O bei 0° im Vakuum = 1 ist, nach **Matthiessen** (P. A. **110**. 21) für

Ag_4Pb	10,800 bei 13,5°	$AgPb_4$	11,196 bei 21,0°
Ag_2Pb	10,925 „ 13,8	$AgPb_{10}$	11,285 „ 22,2
$AgPb$	11,054 „ 12,5	$AgPb_{15}$	11,334 „ 20,6
$AgPb_2$	11,144 „ 18,2		

Ueber Verhalten der Legirungen vergl. auch bei Darstellung von Pb und Ag; dünn ausgewalzte Bleche werden durch Dämpfe von Essigsäure und CO_2 in Bleiweiss und Ag zersetzt (Bauer, B. 4. 453).

Mit Cu. Ag wird durch Zusatz von Cu härter, zäher, klingender, ist der Abnutzung weniger unterworfen; silberne Gebrauchsgegenstände, vor allem Münzen, bestehen desshalb stets aus mit Cu legirtem Ag, dessen Feingehalt in Tausendsteln ausgedrückt wird; die Farbe ist um so röther, je höher der Cu-Gehalt; 1 Thl. Ag mit 4 Thln. Cu ist noch nicht so roth wie reines Cu; mit wachsendem Cu-Gehalt steigt die Schmelzbarkeit, die Dehnbarkeit nimmt ab. Cu-haltiges Ag gibt dichtere, mehr von Blasen freie Güsse als Ag, die Härte ist grösser, die absolute Festigkeit ausserordentlich vermehrt (Karmarsch). Die S., durch Eintauchen eines gusseisernen Cylinders in die eben erstarrende Legirung und Einbringen desselben in ein Calorimeter bestimmt, lassen sich durch eine Kurve darstellen, die vom S. des Ag 1040° an absteigt bis zu einem Gehalte von 70 bis 60% Ag, dann mit zunehmendem Cu-Gehalte gegen den S. des Cu wieder ansteigt (Roberts, Proc. R. Soc. **23**. 349, 481); die Kurve der elektrischen Leitungsfähigkeit hat bei demselben Prozentgehalte gleichfalls die tiefste Stelle (Matthiessen).

SG. von Ag von verschiedenem Feingehalt.

(Karmarsch, Handb. der mechan. Technologie **1866**. [1] 67).

	Feingehalt	SG.	Feingehalt	Geldstücke
Blech	0,993	10,523—10,534	0,993	10,458—10,539
Draht	0,993	10,422	0,923	10,345—10,374
Blech	0,875	10,215—10,262	0,900	10,271—10,317
Draht	0,875	10,228	0,868	10,250—10,265
gegossen	0,812	9,931	0,833	10,189—10,237
gehämmert	0,812	10,146	0,812	10,172—10,178
Blech	0,812	10,160—10,170	0,750	10,050—10,100
gegossen	0,750	9,861	0,687	9,974—9,976
gehämmert	0,750	10,024—10,055	0,583	9,744—9,810
Blech	0,750	10,000—10,073	0,562	9,746—9,761
Draht	0,750	10,003	0,520	9,640—9,685
gegossen	0,687	9,858	0,500	9,630—9,650
Blech	0,687	9,941—9,971	0,437	9,532
Blech	0,625	9,802—9,824	0,375	9,439
Draht	0,625	9,858	0,333	9,383—9,385
gegossen	0,562	9,422—9,440	0,312	9,306—9,333
Blech	0,562	9,528—9,670	0,218	9,153—9,237

Se. der Ag-Cu-Legirungen:

Ag ‰	Formel	S.	Ag ‰	Formel	S.
1000	Ag	1040°	569,6	Ag_7Cu_9	899,9°
925	Ag_7Cu	931,1	561,1	Ag_3Cu_4	917,6
820,7	Ag_3Cu	886,2	540,8	$Ag_{20}Cu_{29}$	919,8
798	Ag_5Cu_2	887	500	Ag_3Cu_5	940,8
773,6	Ag_2Cu	858,3	497	$Ag_{15}Cu_{26}$	962,6
750,3	Ag_7Cu_4	850,4	459,4	$AgCu_2$	960,8
718,9	Ag_3Cu_2	870,5	250,5	$AgCu_5$	1114,1
630,3	AgCu	846,8	0	Cu	1330
600	Ag_7Cu_8	857			

Die Ag-Legirungen zeigen beim Erstarren die Erscheinung des Saigerns; die Differenzen im Feingehalt schwanken von 0,002 bis 0,015; nur $AgCu_4$ von 0,718 Feingehalt, SG. 9,9045, ist homogen, bei geringerem Ag-Gehalte ist die Oberfläche Ag-reicher, bei grösserem Agärmer als der Kern (Levol, A. ch. [3] **36**. 193); die Erscheinung des Saigerns wird durch ungleiche Abkühlung veranlasst; bei schneller Abkühlung betragen die Diffenzen 0,0128 = 1,28%, bei langsamer nur 0,0014 = 0,14% (Roberts l. c.); bei Münzen ist die äussere Schichte ärmer an Ag als der Kern (Riemsdyk, J. **1868**. 916). Beim Erhitzen der Legirungen an der Luft wird nur ein Theil des Cu oxydirt; beim Einschmelzen mit Pb und Abtreiben wird alles Cu mit dem Pb zusammen oxydirt, durch Schmelzen mit NaCl entsteht Cu_2Cl_2, kein AgCl (Rose, P. A. **68**. 290); HNO_3 löst vollständig, ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 wirkt nur schwach auf das Cu (Grove, Phil. Mag. **15**. 292); bei 78% und mehr Ag-Gehalt ist $AgNO_3$-Lsg. ohne Wirkung, bei kleinerem Ag-Gehalte wird Ag reduzirt, um so rascher, je Cu-reicher die Legirung (Karsten, J. pr. **16**. 379). Analysen alter Münzen siehe bei Walchner (Schw. **50**. 204), Göbel (l. c. **60**. 411), Sarzeau (J. Ph. **25**. 501), Feneulle (A. ch. **32**. 320), Philipps (Soc. **4**. 252), Girardin (J. Ph. [3] **23**. 324), Commaille (l. c. [3] **44**. 5).

Mit Cu und As. Eine Legirung von 49 Ag, 49 Cu und 2 As, ist sehr weiss und geschmeidig, zu Ag-Waaren mit Ausnahme von Tischgeräthen in England gebräuchlich (Bischof, Das Kupfer S. 292).

Mit Cu und Zn. Legirungen von 90 Ag, 5 Cu und 5 Zn, 80 Ag, 10 Cu und 10 Zn verhalten sich wie die Ag-Zn-Legirung (Péligot).

Hartes Silberschlagloth besteht aus 4 bis 5 Thln. Ag und 3 Thln. Messing; aus 19 Ag, 10 Messing und 1 Cu; weiches aus 2 Ag und 1 Messing, auch aus 1 Ag und 1 Messing, aus 3 Ag, 2 Cu und 1 Zn, oder aus 7 Ag, 3 Cu und 2 Zn; sehr leicht flüss. aus 5 Ag, 6 Messing und 2 Zn; hellgelbes Loth für messingene Musikinstrumente besteht aus 2 Ag, 3 Cu und 1 Zn (Karmarsch, Handb. 1865. **1**. 403; Prechtl, Technol. Encyklop. **9**. 448).

Mit Cu und Cd. Dieselben sind vorzüglich dehnbar und geschmeidig, zu Draht- und Platirarbeiten geeignet (Abel, Lond. J. of art. 1863; Bischoff, Das Kupfer S. 293).

v. Sommaruga.

Quecksilber.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

für an den Belegtischen beschäftigte Arbeiter ist die dreifache Menge zu rechnen, das staubförmig verstäubte Hg beträgt viel mehr als das dampfförmige; die von Renk (Arb. kaiserl. Ges.-A. **5.** 113) ermittelte Zahl von 0,0020 Hg-Dampf pro 1 ccm ist zu hoch (Hilger und Raumer, Forschungsber. über Lebensmittel **1.** 32; Ch. C. **1894.** [1] 291).

Darstellung. Aus Zinnober, dem einzigen für die Hg-Gewinnung wichtigen Erze, durch Rösten in besonderen Oefen oder Dest. mit CaO, Fe, Eisenhammerschlag. Der S wird dabei vom Hg als SO_2 resp. CaS, FeS getrennt; die Dest. wird auf eisernen Schalen, auf der Sohle von Röstöfen, wie in Idria und Almaden, auch in gusseisernen Retorten, so in Rheinbayern, ausgeführt; die Kondensation der Hg-Dämpfe erfolgt in Verdichtungskammern, auf deren geneigter Sohle sich ein Theil direkt sammelt, die Hauptmenge des Hg findet sich mit Russ gemengt, als Stupp, in den mit H_2O gekühlten Zuleitungsröhren zu den Kammern, wird in Schüsseln getrocknet und auf einer geneigten hölzernen Bühne zerrieben, wobei Hg abfliesst. Ueber Zusammensetzung des Stupp vergl. Patera (D. **238.** 152, 228). Der Verlust an Hg ist ziemlich bedeutend, 5 bis 10% (vergl. Schrötter, Chemie nach ihrem gegenw. Zustande. 1849. **2.** 294; Huyot, A. Min. [5] **5**). In Spanien verwendet man in einander gesteckte und verkittete thönerne birnförmige Gefässe, die sogen. Aludeln. Bei der Verarbeitung des am Monte Amiata in Toskana vorkommenden Hg, Hg_2S, HgS beträgt der Verlust bis 28% (Primat, B. H. Z. **48.** 87). Beim Erhitzen von HgS, HgO, $HgCl_2$ u. a. m. unter Eisenhammerschlag oder Zinkweiss wird alles Hg quantitativ gewonnen, beim Erhitzen für sich allein oder mit 25% CaO verhalten sich die Verbindungen verschieden, zersetzen sich theilweise, verflüchtigen sich aber auch mehr oder weniger unzersetzt (Janda, Oest. Ztg. f. B. H. W. **39.** 583). Ueber Details der Ofenkonstruktionen und des Prozesses vergl. die Spezialwerke über Metallurgie und chemische Technologie. In den Handel kommt das Hg in ledernen Säcken oder schmiedeeisernen, verschraubbaren Flaschen, das chinesische in Bambusröhren (A. **52.** 144).

Reinigung. 1. Durch Destillation entweder für sich allein, nach zwölfmaliger Wiederholung ist es rein (V. Meyer und Daccomo, B. **1887.** 497), oder besonders bei der Reinigung im Grossen durch Dest. unter einer dicken Schichte darauf geschütteter Eisenfeilspähne, die das Ueberspritzen von unreinem Hg verhindert; für die Dest. von Quecksilberamalgam empfiehlt sich die Anwendung von überhitztem Wasserdampf (Violle, C. r. **31.** 546); auch durch Dest. im Vakuum (Weinhold, Programm der Gew.-Schule Chemnitz **1873**; Clark, Phil. Mag. [5] **17.** 24; Morse, Am. **7.** 60). Apparate zur Dest. siehe bei Weber (P. A. [2] Beibl. **3.** 854), Weinhold (l. c. 855; Rep. Phys. **23.** 793), Crafts (Bl. [2] **49.** 856), Bohn (Z. f. Instrumentenk. **7.** 389), Wyndham, Dunstan und Dymond (Phil. Mag. [5] **29.** 367), Smith (l. c. **29.** 501). Sehr kleine Mengen fremder Metalle verlangsamen die Dest. bedeutend; von Hg mit 0,01% Pb dest. in der gleichen Zeit nur 5 Thle. gegenüber 67 Thln. von reinem Hg; Sn, Cd, Cu, Ni, Au, Ir sind ohne Einfluss auf die Schnelligkeit der Dest.; Pt begünstigt sie, es gehen 86 bis 89,5 Thle. gegen 70 Thle. von reinem Hg über (Millon, A. ch. [3] **18.** 337); die Ursache der Verlangsamung soll die Bildung

einer die Dampfentwickelung beeinträchtigenden Oxydschichte sein (Barreswil, J. Pharm. [3] 9. 256).

2. Durch Oxydation der fremden Metalle. Nach L. Meyer (Fr. 2. 241) lässt man das unreine Hg aus einem zur langen, feinen Spitze ausgezogenen Glasrohre in ein 125 cm langes, 5 cm weites, mit H_2O und 100 ccm HNO_3 gefülltes Glasrohr fliessen, und aus diesem durch ein 1,3 bis 1,5 cm aufwärts, dann wieder abwärts gebogenes, heberartiges Rohr austreten (vergl. auch Weinhold, Carl's Rep. 3. 444); sehr unreines Hg muss mehrmals so behandelt werden (Kraut): über einen Apparat zur Reinigung mit HNO_3 vergl. Gooch, Sill. [3] **44.** 239). Besser als verd. HNO_3 wirkt verd. Lsg. von Fe_2Cl_6 (L. Meyer, B. **1879.** 438); nach Brühl (B. **1879.** 204, 576) werden gleiche Vol. Hg und einer Lsg. von 5 g $K_2Cr_2O_7$ und der zu ihrer Zersetzung erforderlichen Menge H_2SO_4 in 1000 ccm H_2O gut durchgeschüttelt bis zum Verschwinden des anfangs entstehenden $HgCr_2O_7$ und Grünfärbung der Flüss. in Folge der Bildung von $Cr_2(SO_4)_3$; bei ein- bis zweimaliger Wiederholung werden selbst erhebliche Verunreinigungen mit fremden Metallen vollkommen entfernt, die Chromatmischung eignet sich jedoch für den L. Meyer'schen Apparat nicht, da das $HgCr_2O_7$ sich zu Boden setzt, somit die fremden Metalle nicht gelöst werden können. Aeltere Reinigungsmethoden waren Kochen mit verd. Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ oder wenig verd. HNO_3, Schütteln mit H_2SO_4 (Branchi, Rep. 6. 77), mit Fe_2Cl_6-Lsg. (Ulex, A. **60.** 210; Wild, P. A. **144.** 137). Das nach einer der genannten Methoden gereinigte Hg ist noch mehrmals mit H_2O zu waschen, mit Filtrirpapier zu trocknen, durch ein mit einer feinen Nadel mehrfach durchlöchertes Papier zu filtr., in dünner Schichte ausgebreitet im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen. Ueber Reinigung von Hg durch Pressen durch Leder durch den eigenen Druck vergl. Pfaundler (D. **233.** 42), über Filtration durch eine Scheibe von Bambusrohr und nachherige Dest. Karsten (Z. Instrumentenk. **8.** 135), über Filtration durch Baumwolle und spanisches Rohr, wobei jede Reinigung durch Säuren u. s. w. erspart werden soll, P. Schrödter und A. W. Schrödter (Pat.-Bl. **10.** 692; D.R.P. Nr. 48625). Als rein nur dann anzusehen, wenn es auf schiefer Fläche flache, runde Tropfen bildet, keinen sogen. Schweif hinterlässt, in HNO_3 gelöst nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand lässt, beim Schütteln mit trockener Luft kein schwarzes Pulver gibt. Ueber den Hg-Schweif vergl. auch Verhalten.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher T. flüss., silberweiss, von grossem Metallglanz, sehr kohärent, wenn ganz rein, am Glase nur wenig adhärirend. Durch Oxydation, auch durch Einwirkung der Halogene verunreinigtes Hg haftet am Glase (Shenstone, Ch. N. **65.** 213), solches Hg bildet auch einen Schweif. SG. bei 0° gegen H_2O von 4° 13,5959 (Regnault, Mém. de l'acad. de France 1847. **21.** 158), 13,5953 (Volkmann, P. A. [2] **14.** 209), 13,595 (Kopp), bei 4° 13,5886 (Biot und Arago), bei 15° 13,573 (Holzmann), bei 26° 13,535 (Kupffer), bei 4° im Vakuum gegen H_2O von 4° 13,594 (Balfour Stewart); SG. von lufthaltigem Hg ist nur sehr wenig verschieden von dem des luftfreien, bei einem Gehalte von nur 0,01% Pb beträchtlich vermindert (Lenz, P. A. [2] Beibl. **8.** 39); das sogen. wahre SG.

in Gramm pro 1 ccm 24,32, wenn $H_2O = 1,02$ (Exner, M. 6. 249). Wird bei $-39,38^0$ (Cavendish; 1783), bei $-39,44^0$ (Hutchins) fest, zuerst im Winter 1759/60 von Braune in Petersburg beobachtet unter Anwendung einer Schnee-HNO_3-Kältemischung; wird fest unter beträchtlicher Zusammenziehung zur in regulären Octaëdern oder Nadeln kryst., duktilen, mit dem Messer scheidbaren, zinnweissen Masse; SG. des festen 14,391, bei $-38,35^0$ 14,1932 auf H_2O von 4^0 bezogen (Mallet, Proc. R. Soc. **26.** 71). Die Ausdehnung zwischen 0 und -39^0 ist der T. proportional, ein kritischer Punkt, abweichend von H_2O, in der Nähe des Gefrierpunktes nicht zu beobachten, sondern es zieht sich beim Gefrieren noch weiter zusammen (Ayrton und Perry, Phil. Mag. [5] **22.** 325). Ausdehnungskoëffizient 0,00018153 (Regnault), 0,00018077 (Bosscha, J. **1869.** 82), 0,00018253 zwischen 0 und 100^0 (Wüllner, P. A. **153.** 440), zwischen 0 und 30^0 0,00017976 (Regnault), 0,00018153 (Wüllner l. c.); die Ausdehnung ändert sich mit steigender T., der Modulus k in der Formel $v = \frac{1}{1-kt}$ bei $0^0 = 0,000180$, bei $100^0 = 0,000178$, bei $200^0 = 0,000175$ (Mendelejeff, A. ch. [6] **2.** 271); auch in sehr hoher T. unveränderlich (V. und C. Meyer, B. **1880.** 2019). Ueber Oberflächenelastizität des flüss. Hg vergl. Marangoni (P. A. [2] Beibl. **1879.** 842). Kapillaritätskonstante 58,79 mg (Quincke, P. A. **134.** 356). Zusammendrückungskoëffizient für 1 Atm. bei 15^0 0,00000187 (Amaury und Descamps, C. r. **68.** 1564). In sehr dünnen Schichten mit blauer, etwas ins Violette spielender Farbe durchscheinend (Melsens, Inst. **1846.** Nr. 605. 279). Geht durch Schütteln mit H_2O, Ae., Terpentinöl, vor Allem mit konz. $C_2H_4O_2$ (Böttger, N. J. Pharm. **8.** 142), mit Lsgn. von NH_4Cl, KNO_3, $CaCl_2$ (Millon, A. ch. [3] **18.** 333), durch Verreiben mit S, Sb_2S_3, Zucker, Fett u. a. m., auch im Vakuum in ein graues Pulver, Aethiops per se, über und wird durch Entfernen dieser Substanzen wieder zur flüss. Masse vereinigbar; die Erscheinung heisst Extinktion des Hg (Brugnatelli; Proust, Gehl. Ann. **6.** 394; Vogel, A. ch. **58.** 171; **74.** 220; Roux, J. Ph. **11.** 215). Walz (Ch. N. **22.** 217) unterscheidet zwischen einer mechanischen, durch H_2O, neutrale Salzlsgn. hervorgerufenen, und einer chemischen, durch Bildung einer Hg-Verbindung, wie bei der Einwirkung von $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Fe_2Cl_6, $K_6Fe_2(CN)_{12}$, $Na_2S_2O_3$ veranlassten Extinktion; in grauer Hg-Salbe finden sich Hg-Kügelchen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Linie Durchmesser (Ehrenberg, P. A. **24.** 40); über Veränderungen solcher Salbe vergl. Bärensprung (J. pr. **50.** 21), Donovan (Schw. **28.** 291), Voit (A. **104.** 359).

Die spez. Wärme zwischen 0 und $100^0 = 0,03300$, zwischen 0 und $300^0 = 0,03500$ (Dulong und Petit), zwischen 15 und $100^0 = 0,03332$ (Regnault); nach Winkelmann (P. A. **159.** 152) nimmt dieselbe mit wachsender T. ab, ist zwischen 49,6 und $19,7^0 = 0,03312$, zwischen 142,2 und $25,5^0 = 0,03278$, die Konstanten in der Formel $c_t = c_0 + at$ sind $c_0 = 0,03336$, $a = -0,0000069$; nach Pettersson (B. **1879.** 1718) findet eine Abnahme mit steigender T. nicht statt; zwischen 0 und 5^0 gefunden 0,033266, zwischen 5 und 36^0 0,033299; nach Milthaber (P. A. [2] **36.** 897) ist die wahre spez. Wärme c' bei t, wenn die spez. Wärme bei $0^0 = 1$ gesetzt wird, $c' = 1 - 0,000138\ t$,

und unter Einführung des von Pettersson gefundenen Werthes für 0 bis 50° für das Intervall 0 bis 200° c = 0,033266 — 0,0000092 t (vergl. auch Winkelmann. O. 8. 142); nach Heilbronn (O. 7. 85) nimmt sie mit steigender T. zu. Die spez. Wärme, abhängig vom MG. und der im Mol. enthaltenen Anzahl der At., ist grösser, als die Rechnung sie erwarten lässt (Müller. B. 1887. 1402). Das Verhältniss der spez. Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Vol. = 1,67, wenn derselbe Quotient für Luft = 1 ist (Kundt und Warburg. B. 1875. 945). Das Wärmeleitungsvermögen des Hg ist grösser als das von H_2O, H_2SO_4 vom SG. 1,25, konz. Lsgn. von NaCl, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ (Paalzow, P. A. 134. 618); durch Depression einer H_2O-Säule gefunden für Hg 333 mm, für H_2O 270 mm, für Terpentinöl 230 mm, für Anilin 170 mm (Guthrie, Phil. Mag. [4] 35. 283); nach Lorenz (J. 1872. 52) ist es für alle Tn. unveränderlich, nach Herwig (P. A. 151. 177) sicher für das Intervall von 40 bis 160°; über die Werthe bei verschiedenen Tn. vergl. Beetz (P. A. [2] 7. 435), H. F. Weber (l. c. 10. 103, 304, 472; 11. 345), Herwig (l. c. 10. 662), Berget (C. r. 105. 224).

Schon bei gewöhnlicher T. flüchtig, nach Faraday bei —6,7° nicht flüchtig, nach Regnault (C. r. 73. 1462) noch bei —13° so merklich flüchtig, dass die Dämpfe binnen 24 Stunden ein daguerreotypisches Bild hervorrufen; nach Karsten (P. A. 71. 245) gelingt der Versuch noch unter 0°. Mit $AgNO_3.2NH_3$ auf Papier gemachte Schriftzüge werden durch die bei —25 bis —44°, somit selbst aus festem Hg, sich entwickelnden Dämpfe geschwärzt (Merget, C. r. 73. 1462); die Verflüchtigung von Hg bei weniger als +13° ist auch nachweisbar durch die Bildung von HgJ_2 aus einem 2′ tiefer stehenden Gefässe mit Hg und einem darüber befindlichen mit J (Davy, N. Edinb. J. 19. 49); mit fein vertheiltem S ist die Bildung von HgS nachweisbar bei T. zwischen 0 und 26° und selbst 1 bis 2 m Abstand, bei 8° bildet der Dampf keine begrenzte Atm. (Brame, Inst. 1849. 403; P. A. [2] Beibl. 5. 856); dieselbe ist trotz der geringen Tension der Dämpfe unbegrenzt (Berthelot, C. r. 100. 1327); durch Platinmohr werden Hg-Dämpfe bei gewöhnlicher T. aufgenommen (Ihmori, P. A. [2] 28. 81); Hg ist auch bei —8°, sowie unter H_2O flüchtig (Barfoed, J. pr. [2] 21. 441). Die Spannung der Dämpfe bei niedriger T. beträgt nach Regnault und Hagen (P. A. [2] 16. 610) bei

	Regnault	Hagen		Regnault	Hagen
0°	0,0200 mm	0,015 mm	60°	0,1643 mm	0,055 mm
10	0,0268 „	0,018 „	70	0,2410 „	0,074 „
20	0,0372 „	0,021 „	80	0,3528 „	0,102 „
30	0,0530 „	0,026 „	90	0,5142 „	0,144 „
40	0,0767 „	0,033 „	100	0,7455 „	0,210 „
50	0,1120 „	0,042 „			

bei 20° ist sie angeblich nur 0,00574 mm (McLeod, Ch. N. 48. 251); die von Hertz (Fr. 1883. 538) gefundenen Werthe weichen von denjenigen von Regnault und Hagen sehr erheblich ab, nach van der Plaats (R. 5. 149) beträgt die Tension in Luft, N, CO_2 bei 0° 0,0047, bei 10° 0,008, bei 20° 0,013 mm; eine Tabelle, die auf Grund von neuen Bestimmungen bei 183,75 und 236,9° berechnet ist, siehe bei Sydney

Young (Ch. N. **64**. 21). Ueber Unrichtigkeit der hohen Zahlen für die Tension des Hg-Dampfes vergl. auch Hilger und Raumer (Forschungsber. über Lebensmittel **1**. 32, C. Ch. **1894**. [1] 291). Der Sied. ist 360° (Dulong und Petit), 357,25° (Regnault, C. r. **50**. 1063), 356° (Heinrich), 349° (Dalton), 346° (Crichton), nach einer neuen Bestimmung mit dem H-Thermometer bei 760 mm 357° (Crafts, P. A. [2] Beibl. **7**. 183). Der Dampf ist farblos, die latente Verflüchtigungswärme 103 bis 106 cal. (Marignac, C. r. **67**. 877), die latente Dampfwärme für das MG. berechnet 14300 cal., beobachtet 15500 cal. (Konowalow, O. **1**. 39). Ueber Disgregations- und Expansionswärme siehe Cantoni (Ac. Lincei. 1886. **2**. 3, 43); der Kompressibilitätskoëffizient bei 440° ist nahezu gleich dem der Luft (Troost, C. r. **95**. 135). Ueber Tension des ges. Dampfes vergl. de Heen (Belg. Ac. Bl. [3] **9**. 281); über Abhängigkeit der Reibungskonstanten von der T. und den Durchmesser des Hg-Mol. bei verschiedenen Tn. Koch (P. A. [2] **14**. 1; **19**. 857). D. 6,976 (Dumas), 6,7 bei 882° (Bineau), 7,03 (Mitscherlich), 6,93 bei 18,5° (Troost, C. r. **95**. 135), 6,86 bei 440°, 6,81 bei 1567°, berechnet für Hg 6,91 (V. und C. Meyer, B. **1879**. 1426), bei Weissglut ebenso entsprechend Hg (Biltz und V. Meyer, B. **1889**. 725). Ueber das Spectrum des Hg-Dampfes vergl. Wiedemann (P. A. [2] **5**. 500) und Ciamician (A. W. **76**. 2. Abth. 499), über das ultraviolette Spektrum Hartley (Soc. **41**. 84). Das Refraktionsäquivalent $P\frac{\mu-1}{d}$, worin P das Aequivalentgewicht, μ der Brechungsindex, d die Wasserdichte bedeutet, ist 9,8 (Gladstone, Proc. R. Soc. **16**. 439), 18,08 (Kanonnikow, P. A. [2] Beibl. **8**. 493); das spez. Brechungsvermögen = 0,098 (Gladstone l. c.). Der Leitungswiderstand für Elektrizität wechselt mit der T. entsprechend $W_t = W_0(1 + 0{,}000929t + 0{,}0000006t^2)$ (Rink, P. A. [2] Beibl. **2**. 273); vergl. auch Lenz und Restzoff (l. c. Beibl. **8**. 593), für Hg von verschiedener Reinheit ist er ungleich gross; den kleinsten Widerstand zeigt Hg, das ganz frei von Luft ist; durch dreistündiges Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und einigen Tropfen HNO_3 gereinigtes Hg, hat einen um 0,042% höheren (Lenz, P. A. [2] Beibl. **8**. 39). Das Leitungsvermögen für gebrauchtes wie ungebrauchtes, frisch dest. wie längere Zeit aufbewahrtes Hg ist nahezu gleich, der Einfluss des Luftgehaltes nicht wahrnehmbar; die Werthe der British Association und der Siemens'schen Einheiten sind: 1 B. A. = $1{,}04894\frac{m}{mm^2}$ Hg bei 0°, 1 S. E. = $1{,}00017\frac{m}{mm^2}$ Hg, 1 B. A. = 1,04877 S. E. (Strecker, P. A. [2] **25**. 252, 456). Mittlerer Widerstand der Siemens'schen Hg-Einheit bei 16,7° 0,9413 Ohm; das im Vakuum dest. Hg gibt dieselben Zahlen wie auf andere Art gereinigtes, dest. oder nicht dest. (Lord Rayleigh und Sidgwick, P. A. [2] Beibl. **8**. 56). Hg-Dampf verhält sich nicht wie ein metallischer Leiter, bei 400° zeigt er W. ca. 50000 Siemens'sche Einheiten (Herwig, P. A. **151**. 350); festes Hg, durch Abkühlen eines kapillaren Hg-Fadens im Ae. + CO_2-Brei zum Gefrieren gebracht, zeigt eine bedeutende Erhöhung der Leitungsfähigkeit, beim S. ist dieselbe fast viermal so gross als für flüss. Hg vor dem Erstarren, auf flüss. Hg von 0° bezogen im Mittel 3,538

(C. L. Weber, P. A. [2] 25. 245); festes Hg zeigt bei —40° ein Leitungsvermögen von 4,08, unterhalb des Erstarrungspunktes nimmt der Widerstand allmählich weiter ab (Cailletet und Bouty, C. r. 110. 1188). Durch den galvanischen Strom kommt Hg in 0,3 mm dicker Säule ins Sieden (Müller, A. 158. 135). Ueber thermovoltaische Konstante vergl. Wright und Thompson (Phil. Mag. [5] 19. 1, 102, 197); über thermoelektrisches Verhalten Braun (A. B. 1885. 289); nach Battelli (Ac. Lincei [4] 36. 11, 37) verhält es sich wie die anderen Metalle; über galvanische Polarisation vergl. Helmholtz (nach Versuchen von König, A. B. 1881. 945); über abnorme elektromotorische Kräfte des Hg, die durch Chloride, Bromide oder Jodide in einem Zn-H_2SO_4-Hg-Element hervorgerufen werden, vergl. Brandenburg (O. 11. 552).

Atomgewicht, durch Glühen von HgO bestimmt, ist 202,5, wenn O = 16 (Sefström, Schw. 22. 328), 200 und 200,8 (Turner, A. 13. 14), 200,14 (Erdmann und Marchand, J. pr. 31. 385); durch Wägen des aus $HgCl_2$ gefällten Hg = 200 (Turner l. c.), durch Glühen von $HgCl_2$ mit CaO im H-Strome und Wägen des Hg = 200,43 (Millon, C. r. 20. 1291), nach der gleichen Methode 199,6 bis 199,9 (Svanberg, J. 1847/48. 445), nach neueren Berechnungen für H = 1 199,712, für O = 16 200,171 (Clarke, Phil. Mag. [5] 12. 101). Verhältniss von Atomvol. zu AG. = 7,38, kleiner als das von Pb, Tl, grösser als das von U, Au (Donath und Mayrhofer, B. 1883. 1588). MG. entsprechend der D. (siehe oben) gleich dem AG.; beim Vergasen zerfällt das in niedriger T. möglicherweise existirende Mol. in At. Bei der Bestimmung des MG. durch molekulare T.-Erniedrigung beim Lösen von Verbindungen in H_2O ist die Konstante 14,1 (Raoult, A. ch. [6] 8. 317). Ueber eine besondere Art der MG.-Bestimmung vergl. Seyler (Ch. N. 49. 31).

W. des monatomen Hg in den Oxyd-, des diatomen Hg in den Oxydulverbindungen = 2 (vergl. Traube, B. 1886. 1117); über Zusammenhang der W. mit Verdampfungswärme, spez. Wärme, Schmelzwärme und Zusammendrückbarkeit vergl. Langlois (C. r. 103. 1009).

Durch den galvanischen Strom wird Hg aus schwach HNO_3-haltiger Lsg. (2 g konz. HNO_3 auf 200 ccm Flüss.) bei einer Stromstärke von 0,5 bis 1,0 ccm Knallgas pro Minute vollständig abgeschieden (Luckow, Fr. 1880. 1; Classen und Ludwig, B. 1886. 323); die Abscheidung ist am vollständigsten aus dem Sulfat, weniger gut aus dem Nitrat besonders bei Gegenwart von freier HNO_3, am unvollständigsten aus $HgCl_2$; vollständig dagegen aus $Hg(CN)_2$ (Hannay, Soc. [2] 11. 565); sie gelingt aus Lsgn. in KJ, Na_2S, $C_2(NH_4)_2O_4$, $C_4H_4(NH_4)_2O_6$ (Vortmann, B. 1891. 2749). Reines Hg soll beim Schütteln mit H, O, Luft, N, N_2O, NO, CO_2 unverändert bleiben; Hg, das andere Metalle enthält, gibt beim Schütteln mit O oder Luft ein aus den Oxyden der Metalle und feinvertheiltem Hg bestehendes graues Pulver; auch reines Hg wird in Berührung mit Luft oberflächlich oxydirt, die Wirkung wird bei Gegenwart von Säuren beträchtlich erhöht (Berthelot, C. r. 91. 871; A. ch. [5] 23. 110); trockener O is selbst bei hohem Druck ohne Wirkung (Amagat, C. r. 93. 308), di von Berthelot beobachtete Oxydation tritt thatsächlich ein, jedoc nur in feuchter, nicht in trockener Luft, auch nicht im Wasserdam

allein (Macaluso, G. **13**. 485). Durch monatelanges Erhitzen an der Luft wird Hg zu HgO oxydirt. Nach Rosenfeld (Ch. C. **1893**. [1] 923) lässt sich rasche Veraschung des Hg dadurch erreichen, dass ein Amalgam von ca. 20 g Hg und einem etwa bohnengrossen Stücke K bei einer den S. desselben übersteigenden T. einem mässig raschen Luftstrom ausgesetzt wird; die dabei oft plötzlich sich bildende graue Metallasche wird bei längerem Erhitzen braunroth, gibt bei der Behandlung mit H_2O das K_2O ab, wird dabei gelb; durch Pressen durch Leinwand wird unverändert gebliebenes Hg entfernt, reines gelbes HgO bleibt zurück. O_3 wirkt bei gewöhnlicher T. ebenso, unter vorübergehender Abplattung des Meniskus (Volta, G. **9**. 521). Wasserdampf wird bei keiner T. zersetzt; die angebliche Löslichkeit in siedendem H_2O (Wiggers, P. A. **41**. 440; Anthon, J. pr. **15**. 123) hat sich nicht bestätigt (Favrot und Paton, J. Ch. méd. **14**. 306; Girardin l. c. **9**. 283; Gmelin, Hdb. **3**. 470; Riegel, A. P. [2] **61**. 294). Beim Schütteln mit Luft und H_2O bildet es O_3 (Schönbein; Veit, A. **104**. 244). Cl wirkt trocken oder feucht gleich energisch (Cowper, Soc. **43**. 153); die Einwirkung erfolgt nur äusserst langsam (Shenstone und Beck, Ch. N. **67**. 116; vergl. auch Pullinger, Ch. C. **1892**. [1] 696). HCl-Gas mit Luft gemischt bildet reichlich Hg_2Cl_2 (Berthelot, C. r. **91**. 871); bei Gegenwart von H_2O mit Cl behandeltes Hg absorbirt HCl (Shenstone und Beck, Ch. N. **65**. 213). Br wirkt schon bei gewöhnlicher T., BrH langsam bei gewöhnlicher, ziemlich rasch bei höherer T.; J verbindet sich bei gewöhnlicher T.; HJ wird noch leichter zersetzt als HBr. S hat zu Hg eine geringere Verwandtschaft als zu Cu, dagegen eine grössere als zu allen anderen Schwermetallen (Orlowsky, B. **1881**. 2823). H_2SO_4 konz. und heiss löst unter Entwickelung von SO_2 je nach der Menge von Hg zu Hg_2SO_4 oder $HgSO_4$; HNO_3 wirkt schon in verd. Form ein, konz. HNO_3 schon leicht in der Kälte, unter reichlicher Entwickelung von NO beim Erwärmen zu $Hg_2(NO_3)_2$ resp. $Hg(NO_3)_2$; HNO_3 und HCl lösen bei Ueberschuss der HCl zu $HgCl_2$. PCl_5 reagirt nach: $Hg + PCl_5 = HgCl_2 + PCl_3$ (Goldschmidt, Ch. C. **1881**. 489), Ag verdrängt Hg bei gewöhnlicher T. aus seinen Verbindungen mit Cl und J vollständig binnen einigen Stunden (Campani, Nuovo Cimento [2] **3**. 73). Ueber Verhalten anderer Metalle vergl. bei Hg_2O und HgO. $KMnO_4$ in Lsg. oxydirt bei gewöhnlicher T. mit Leichtigkeit zu Hg_2O, bei Siedehitze entsteht auch HgO (Giles, Ch. N. **15**. 204; Kirchmann, A. P. [2] **150**. 203).

Physiologisches Verhalten. Hg und seine Verbindungen sind giftig; die gewerblichen Vergiftungen sind hauptsächlich durch Hg-Dämpfe, weniger durch Hg-Staub veranlasst, letzterer wirkt indirekt durch Verdunstung (Renk, Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amte 5. 113); Hg-Dämpfe werden von der Lunge aus rascher als durch die Haut resorbirt, das Hg wird im Harn ausgeschieden (Rémond, Ann. de Dermat. et Syph. 9. Heft 1 bis 3); auf Injection von metallischem Hg erfolgt massenhafte Resorption (v. Düring, Monatsh. für Dermat. 7. 1058); von festen Verbindungen wird salicylsaures Hg zwar unvollständig, aber doch beträchtlicher resorbirt als nichtgiftige Dosen von Hg_2Cl_2 (Böhm, Z. phys. Ch. **15**. 1); die Lokalisation im Organismus erfolgt im Gehirn, den Speicheldrüsen, der Schilddrüse, dem Pankreas und den Knochen nur spurenweise, in den Muskeln nur wenig, die Galle enthält nur wenig oder auch kein

Hg, der Gehalt der Leber ist relativ gross, gleichgültig ob der Tod schnell oder langsam erfolgt ist, der der Milz ist etwas kleiner, der der Nieren noch grösser alt der Gehalt der Leber, der Dickdarm enthält mehr als der Dünndarm (E. Ludwig, Wien. klin. Wochenschr. **1889**. Nr. 45; **1890**. Nr. 28 bis 32). Gegen die Vergiftungen durch Hg-Dämpfe ist Ca(OCl)Cl anzuwenden, das Hg wird durch das daraus frei werdende Cl in Hg_2Cl_2 übergeführt (Merget, A. ch. [4] **25**. 121). J. Meyer (C. r. **76**. 648) will im NH_3 ein wirksames Schutzmittel gefunden haben. Auf Pflanzen äussern die schon bei gewöhnlicher T. sich entwickelnden Hg-Dämpfe schädliche Wirkung, unter einer mit Hg abgesperrten Glocke sterben die Blätter derselben ab, bei Gegenwart von etwas S tritt wegen Bildung von HgS keine schädliche Wirkung ein (Boussingault, C. r. **64**. 924, 983). Für Mikroorganismen sind Hg-Verbindungen, vor allem $HgCl_2$, von kräftigster Wirkung; über den antiseptischen Werth einiger Salze vergl. Behring (D. med. Wochenschr. **1889**. 41).

Nachweis siehe bei Hg_2O und HgO.

Anwendung. Metallisches Hg wird zu Spiegelbelegen, Amalgamen, auch zur Gewinnung von Ag und Au, zur Herstellung von Thermometern, Barometern, bei der Untersuchung von Gasen, als Specificum gegen Lues benutzt.

Quecksilber und Wasserstoff.

Hydrogeniumamalgam.

Bildung. Beim Schütteln von Zinkamalgam mit 1 bis 2% Zn-Gehalt mit dem gleichen Vol. der Lsgn. von H_2PtCl_6 oder $AuCl_3$ bei Luftabschluss und guter Kühlung; die Zn, ZnO, $ZnCl_2$ enthaltende Masse wird sofort in verd. HCl eingetragen und nach dem Aufhören der starken H-Entwickelung mit H_2O gewaschen (Löw, J. pr. [2] **1**. 307); statt $PtCl_4$ kann auch $PdCl_2$ benutzt werden (Walz, Ch. N. **22**. 217).

Eigenschaften. Metallglänzende Masse von Butterkonsistenz, die auf Hg schwimmt, von diesem mechanisch leicht zu trennen ist. Zersetzt sich für sich, ebenso unter H_2O unter Aufschwellen und Entwickelung von H; beim Erhitzen des mit Papier gut getrockneten Amalgams in Luft entsteht sofort H_2O; reduzirt Fe_2Cl_6 zu $FeCl_2$, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ zu $K_4Fe(CN)_6$, $KMnO_4$ unter Entfärbung, gibt, mit Pt der Luft ausgesetzt, H_2O (Löw l. c.).

Quecksilber und Sauerstoff.

Es sind zwei Verbindungen, Hg_2O, Oxydul, und HgO, Oxyd, bekannt.

Quecksilberoxydul.

Hg_2O; MG. 415,56; 100 Thle. enthalten 96,16 Hg, 3,84 O.

Geschichtliches. Die Verschiedenheit der kalt und warm bereiteten Lsg. des Hg in HNO_3 war schon Lemery (Cours de chimie 1675) bekannt. Das Verhalten der beiden Lsgn. gegen Reagentien wies Bergmann 1775 nach (Kopp, Gesch. **4.** 183).

Bildung. Bei der Zersetzung eines Hg_2O-Salzes, auch Hg_2Cl_2 mit KOH, Waschen und Trocknen des Niederschlages bei Lichtabschluss. KOH muss im Ueberschuss sein, da sonst ein oxydables Oxychlorür entsteht, das sich mit mehr KOH zu HgO und Hg zersetzt; nach Duflos (N. Br. Arch. **23.** 310) soll $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. in überschüssige, alkoholische KOH-Lsg. gegossen werden; der Niederschlag ist niemals reines Hg_2O, enthält auch im Dunkeln dargestellt HgO und Hg (Guibourt, A. ch. **1.** 422; Lefort, J. Ph. [3] **8.** 5); der Niederschlag oxydirt sich an der Luft, bei Gegenwart von H_2O anscheinend leichter, ist auch durch Verreiben von $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ mit alkoholischem KOH dargestellt, nicht frei von HgO und Hg (Bruns und v. d. Pfordten, B. **21.** 2010), mit NaOH dargestellt ein variables Gemenge von bis 81% Hg_2O, HgO und Hg (Barfoed, J. pr. [2] **38.** 441); bildet sich auch durch Oxydation von K-haltigem Hg an der Luft unter lebhafter Absorption des O (Rosenfeld, B. **1883.** 2750).

Eigenschaften. Geschmack- und geruchloses, schwarzes Pulver; SG. des aus Hg_2Cl_2 mit KOH bereiteten 8,95 (Karsten), 10,69 (Herapath); ist über H_2SO_4 getrocknet wasserfrei (Schaffner). Die Bildungswärme für $(Hg^2,O) = 42200$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 376), dieselbe ist wesentlich zu korrigiren (Thomson, O. **2.** 6); für 1 Aeq. 21100 cal. (Berthelot, C. r. **86.** 628, 787, 859, 920; **87.** 575, 667). Zerfällt am Lichte, auch durch mässiges Erhitzen, schon bei 100° in HgO und Hg (Donovan, A. Phil. **14.** 241, 321; Rosenfeld l. c.), oxydirt sich an der Luft, besonders bei Gegenwart von H_2O (Bruns und v. d. Pfordten l. c.); der Niederschlag bleibt bei Luftabschluss schwarz, da das Hg daraus nicht verdunsten kann, wird bei ungehindertem Luftzutritt in Folge der Verdunstung jedoch bald gelb unter Bildung von HgO, die Oxydation erstreckt sich nur auf Hg_2O, nicht auf das metallische Hg, erfolgt rascher bei 100° als bei gewöhnlicher T. (Barfoed l. c.); wird durch Glühen in Hg und O zerlegt, verpufft mit P gemengt durch Schlag, wird von PH_3 allmählich zersetzt (Graham). H_3PO_3 reduzirt zu Hg (Braamcamp und Segueira-Oliva, A. ch. **54.** 117), K und Na zersetzen beim S. unter schwachem Verpuffen mit Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard), schwache Basen, selbst H_2O (Rose, P. A. **70.** 311), KJ (Berthemot, J. Ph. **14.** 189), NH_4Cl (Pagenstecher, Rep. **27.** 27; Thompson, Phil. Mag. **10.** 179), $NH_4.NO_3$ (Rose l. c.), $(NH_4)_2CO_3$ (Wittstein) zerlegen es in Hg und HgO resp. HgO-Verbindungen; Au wird durch den mit KOH erhaltenen Niederschlag amalgamirt (Lefort l. c.).

Quecksilberoxydulsalze, Mercurosalze bilden sich aus kalter HNO_3 oder heisser, konz. H_2SO_4 und überschüssigem Hg, die anderen Oxysäuresalze aus diesen durch Doppelzersetzung, die Halogenverbindungen durch direkte Vereinigung der Elemente mit überschüssigem Hg. Die Neutralsalze sind weiss, in H_2O nur bei Gegenwart von freier Säure unzersetzt lösl., zerfallen sonst in lösl. saure und unlösl. basische, meist gelb gefärbte Salze, die Halogenverbindungen sind unlösl. Die lösl. Salze reagiren sauer, schmecken metallisch, sind giftig, weniger als die HgO-Salze. Sie werden unter Abscheidung von metallischem Hg zersetzt durch: H bei 100 Atm. Druck (Brunner, P. A. **122**. 153; Beketoff, C. r. **48**. 442), beim anhaltenden Kochen mit H_2O theilweise (Rose, P. A. **53**. 117), mit SO_2 fällt ein Theil sofort als schwarzgraues Pulver, der Rest beim Kochen (Vogel, J. pr. **29**. 273); durch P (Boeck, Fischer, P. A. **9**. 258), durch H_3PO_2 und H_3PO_3 (Braamcamp und Segueira-Oliva), durch As, Sb, Bi (Fischer l. c.; auch Orfila, J. ch. méd. **6**. 321), durch Kohle (Boeck), durch Sn (Fischer l. c.), durch $SnCl_2$ im Ueberschuss, nachdem zuerst Hg_2Cl_2 gefällt worden ist (Soubeiran), durch Zn wird die Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ (Fischer l. c.), nicht die von Hg_2Cl_2 und $Hg_2(SO_4)$ zersetzt (Rose, P. A. **70**. 311); Zersetzung erfolgt durch Cd, Pb, Cu, Messing, Silberzinn, Silberzink, Silberblei, Silberkupfer (Fischer l. c.), durch Fe in verd. Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$, nicht in konz. wegen Passivwerden des Fe (Orfila, Fischer, Gmelin), durch $FeSO_4$ (Keir, Schw. **53**. 166; Orfila, Gmelin), Hg_2Cl_2 wird nicht zersetzt (Rose); durch organische Substanzen, wie HCN, KCN zur Hälfte nach: $Hg_2O + 2HCN = Hg + Hg(CN)_2 + H_2O$; durch CH_2O_2 und deren Salze, durch Zucker, Terpentinöl (Orfila, Vogel).

Nachweis. H_2S fällt einen schwarzen, aus HgS und Hg bestehenden Niederschlag, der durch konz. HNO_3 in weisses $Hg(NO_3)_2 . 2HgS$ übergeht, $(NH_4)_2S$ fällt wahrscheinlich den gleichen, im Ueberschusse unlösl. Niederschlag, $Na_2S_2O_3$ fällt schwarzes HgS (Rose, P. A. **33**. 241), HCl und lösl. Chloride fällen weisses Hg_2Cl_2, das unlösl. in HCl, lösl. in heisser konz. HNO_3 und Königswasser, durch KOH, auch NH_3 sich schwarz färbt. HBr und lösl. Bromide fällen weisses Hg_2Br_2, HJ und lösl. Jodide gelblichgrünes Hg_2J_2, im Ueberschusse von KJ unter Abscheidung von Hg als $HgJ_2 . KJ$ lösl., KOH und NaOH fällen schwarzes, mit HgO und Hg gemischtes Hg_2O, NH_3 fällt einen schwarzen, in NH_3, auch kalter verd. HNO_3 unlösl. Niederschlag, neutrale Alkalikarbonate geben weisse, bald schwarz werdende, die sauren Karbonate beim Kochen sich schwärzende Niederschläge; wenig $(NH_4)_2CO_3$ fällt grau, bei mehr Reagens schwarz, Erdalkalikarbonate fällen schon in der Kälte (Demarçay), $BaCO_3$ fällt kein Hg_2O, sondern $HgO + Hg$ (Rose), Na_2HPO_4 fällt weisses $Hg_6(PO_4)_2$, das durch längeres Kochen mit H_2O grau wird, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ schön rothes Hg_2CrO_4, $(NH_4)_2C_2O_4$ weisses $Hg_2C_2O_4$, $K_4Fe(CN)_6$ weisses, gelatinöses $(Hg_2)_2Fe(CN)_6$, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ rothbraunes, allmählich weiss werdendes $(Hg_2)_3Fe_2(CN)_{12}$.

Quecksilberhydroxydul. Beim Fällen einer alkoholischen Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ mit einer auf -42^0 abgekühlten alkoholischen Lsg. von KOH entsteht ein hellgelber Niederschlag, der nach zweistündigem Stehen bei -23^0 etwas dunkler, nach 4 Stunden bei -18^0 schmutziggelb, nach

6 Stunden bei —10° noch dunkler, mehr grün wird, durch Lösen in HNO_3 $Hg_2(NO_3)_2$ gibt; wahrscheinlich ist er $Hg_2(OH)_2$, das sich in $Hg_2O + H_2O$ resp. HgO, Hg und H_2O zerlegt (Bird, Am. 8. 826).

Quecksilberoxyd.

HgO; MG. 215,76; 100 Thle. enthalten 92,60 Hg, 7,40 O.

Geschichtliches. Das durch längeres Erhitzen von Hg dargestellte HgO kannte Geber, durch Erhitzen von $Hg(NO_3)_2$ stellte es Raymund Lull dar; allen späteren Chemikern als Mercurius (oder Hydrargyrum) praecipitatus ruber bekannt (Kopp, Gesch. 4. 182).

Vorkommen. Findet sich mit AgCl und Hg_2Cl_2 zusammen als Hydrargyrit in Los Bordos, Chile; derselbe enthält 22,70 HgO (Bertrand, A. Min. [7] 1. 412).

Bildung. Durch langes Erhitzen von Hg bis zum Sied. bei Luftzutritt als rothes HgO, Mercurius praecipitatus per se; die direkte Vereinigung von Hg und O erfolgt bei ca. 450°, der Zerfall des HgO bei 630° (Echols, Ch. N. 44. 189); über Bildung von HgO aus K enthaltendem Hg durch Erhitzen in einem Luftstrom vergl. oben bei Verhalten des Hg (Rosenfeld l. c.). Durch Zersetzung von $Hg_2(NO_3)_2$ oder $Hg(NO_3)_2$ mit Hg bei langsamem Erhitzen, die T. darf dabei nicht bis zur Zerlegung des entstehenden rothen HgO gesteigert werden, Mercurius praecipitatus ruber. Durch Fällung eines gelösten HgO-Salzes mit Alkalien oder alkalischen Erden entsteht in Siedehitze rothes, in der Kälte gelbes HgO; durch allmählichen Zusatz von KOH werden Oxychloride enthaltende Niederschläge, deren Farbe von Gelb bis Schwarz wechselt, erhalten; durch überschüssiges KOH werden dieselben in rothes HgO übergeführt. Das in Siedehitze gefällte ist in der Farbe dem auf trockenem Wege dargestellten fast gleich, auch krystallin. wie dieses (Debray, C. r. 94. 1222). Aus heisser $HgCl_2$-Lsg. mit heisser $Ba(OH)_2$-Lsg. und Auswaschen des Niederschlages mit heissem H_2O wird rothes HgO erhalten, feurigrothes beim Zufügen von konz., siedender $Ba(OH)_2$-Lsg. zu siedender Lsg. von $HgCl_2$ (1 : 4), wobei anfangs eine grössere Menge von $Ba(OH)_2$, später nur tropfenweise zugesetzt wird, bis der anfangs dunkelbraune Niederschlag hochroth zu werden beginnt; nach dem Waschen mit siedendem H_2O ist der Niederschlag Cl-frei, enthält jedoch Ba-Verbindungen (Bosetti, Ph. Z. 35. 471); bei der Fällung von siedender $HgCl_2$-Lsg. (1 : 4) mit NaOH unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels und Waschen mit siedendem H_2O entsteht orangefarbenes HgO (Bosetti l. c.). Gelbes HgO entsteht bei der Fällung in der Kälte; die $HgCl_2$-Lsg. soll verd. (1 : 20) angewendet werden; heiss bereitete, sodann abgekühlte Lsgn. von $HgCl_2$ und $Ba(OH)_2$ geben bei sofortigem Zusatz von viel heissem H_2O rothes, von kaltem dagegen gelbes HgO (Bosetti l. c.). Der gelbe, mit KOH gefällte Niederschlag soll trotz sorgfältigen Auswaschens immer noch ca. 1% $HgCl_2$, KCl und KOH enthalten (Siewert, A. 125. 226). Aus mehreren Oxychloriden entstehen mit KOH gelbe Fällungen, durch Eintropfen der bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg.

in konz. K_2CO_3- oder Na_2CO_3-Lsgn. wird angeblich reines, gelbes HgO erhalten.

Eigenschaften. Auf trockenem Wege im Kleinen dargestelltes rothes HgO ist ein mattes, bräunlich-ziegelrothes Pulver, im Grossen bereitet krystallin., körnig, schuppig, lebhaft ziegelroth; kryst. rhombisch (Nordenskjöld, P. A. **114.** 612), klinorhombisch (Descloizeaux, A. ch. [4] **20.** 201), angeblich rhomboëdrisch (Saladin, J. Ch. méd. **7.** 530). SG. 11,0 (Boullay), 11,074 (Herapath), 11,109 (Karsten), 11,29 bei 4° im Vakuum (Royer und Dumas), 11,136 bei 3,9° (Joule und Playfair); das käufliche HgO ist oft mit Hg verunreinigt (Vielhaber, A. P. [3] **27.** 120; Jehn, Apoth.-Ztg. **4.** 373). Manche Handelssorten zeigen beim Zerreiben orangefarbenen Ton, der plötzlich in hellgrün, dann schwarzgrau umschlägt; solches HgO ist in HCl nicht vollständig lösl., hinterlässt mehr oder weniger eines schwärzlichen Rückstandes, der Hg_2O neben metallisch Hg sein soll (Patein, J. Pharm. Chim. [5] **28.** 390). Gelbes HgO ist ein pulveriger, amorpher Niederschlag (Pelouze, C. r. **16.** 50), kein Hydrat (Proust; Wallace, Ch. Gaz. **1858.** 345; Siewert l. c.), wie Schaffner (A. **51.** 182) glaubte. Geschmack widrig, metallisch. Die Bildungswärme für (Hg,O) = 30670 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 376), für 1 Aeq. = 15500 cal. (Berthelot l. c.). Heftiges Gift; 0,5% bringen eine in vollem Gange befindliche Gährung sofort zum Stillstand (Petit, C. r. **75.** 881). In H_2O etwas lösl.; die Lsg. schmeckt metallisch, bedeckt sich an der Luft mit einem Häutchen von metallischem Hg, wird durch H_2S gebräunt, durch NH_3 milchig getrübt (Guibourt, A. ch. **1.** 422; Donovan, A. Phil. **14.** 241, 321); in heissem H_2O löslicher als in kaltem (Anthon, Rep. **58.** 305; Boudet, J. Ph. **24.** 253); das auf trockenem wie nassem Wege dargestellte bedarf 20000 bis 30000 Thle. H_2O (Bineau, C. r. **41.** 509); gelbes HgO löst sich beim längeren Stehen in 200000 Thln., mit H_2O gekocht und dann erkaltet in 125000 Thln. (Wallace, Ch. Gaz. **1858.** 345); die Lsg. reagirt nicht auf Kurkuma (Fonberg, A. ch. [4] **1.** 302), bläut Lackmus (Boudet l. c.), wirkt auf Lackmus erst auf Zusatz von NaCl (Bineau l. c.). In wässeriger Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ löst sich rothes HgO nur wenig, es scheidet sich ein basisches Sulfat ab, bevor noch Sättigung eingetreten; gelbes HgO löst sich reichlich; das basische Salz scheidet sich erst nach erfolgter Sättigung ab (Schmieder, J. pr. **75.** 137).

HgO schwärzt sich im Sonnenlichte oberflächlich unter Zerfall in Hg und O (Guibourt l. c.), in Hg_2O und O (Donovan l. c.); beim Erhitzen in evakuirten Glasröhren dissoziirt rothes HgO, die Spannung beträgt bei 150° 2 mm, bleibt bei einstündigem Erhitzen auch bei 240° konstant, erreicht bei 293° 2,5 mm, bei 350° 8 mm, darüber hinaus wächst sie beständig, bei 400° und fünfstündigem Erhitzen beträgt sie 16 mm, bei 560° und 7½ Stunden Erhitzen bis 343 mm; ein Maximum tritt nicht ein (Myers, Ch. N. **27.** 110); die von Myers gezogenen Schlüsse erklärt Debray (C. r. **77.** 123) für ungerechtfertigt. Beim Glühen soll sich gelbes HgO früher verflüchtigen als rothes (Pelouze l. c.); in demselben Metallgemische erh., fangen beide gleichzeitig an, O zu entwickeln, ebenso hört beim Abkühlen

bei beiden Oxyden die Entwickelung zur gleichen Zeit, d. i. bei derselben T., auf, das gelbe entwickelt in Folge der feineren Vertheilung scheinbar mehr O; bei Anwendung von feingepulvertem, rothem HgO ist die Differenz gering (Gay-Lussac, C. r. **16**. 309), die Menge des entwickelten O ist bei beiden Oxyden die gleiche (Millon, A. ch. [3] **18**. 333). Beim Glühen verflüchtigt sich HgO unter vollständiger Zersetzung, beim Abkühlen tritt theilweise Rückbildung von rothem HgO ein. H_2O_2 reduzirt in alkalischer Lsg. zu Hg_2O (Martinon, Bl. [2] **43**. 355); Cl bildet mit trockenem, rothem HgO weniger Cl_2O als mit gelbem in Folge der weniger feinen Vertheilung des ersteren; unter H_2O vertheilt, verhalten sich beide Oxyde gleich (Pelouze l. c.; Gay-Lussac l. c.); unter kochendem H_2O entstehen $HgCl_2$ und $Hg(ClO_3)_2$ (Braamcamp und S. Oliva l. c.), in Glühhitze $HgCl_2$ und O, bei niedrigerer T. Cl_2O und $HgCl_2$. KJ löst vollständig nach: $HgO + 2KJ + H_2O = HgJ_2 + 2KOH$ und $HgJ_2 + KJ = HgJ_2.KJ$ (Jehn, A. P. [3] **1**. 97). HJO_3 verändert rothes HgO weder in der Kälte noch beim Sieden; gelbes HgO gibt ein basisches Salz (Rammelsberg, P. A. **44**. 570). S verpufft beim Erhitzen mit HgO heftig (Proust, Gilb. **25**. 175); SO_2 in wässeriger Lsg. reduzirt in Siedehitze zu Hg, daneben entsteht H_2SO_4, in der Kälte unter T.-Erhöhung Hg_2SO_4, das durch überschüssige SO_2 allmählich reduzirt wird (Vogel, J. pr. **29**. 273); es entsteht Hg_2SO_3 (Rammelsberg, P. A. **67**. 405), ein Gemenge von Hg_2SO_3 und $HgSO_4$ (St. Gilles, J. **1852**. 415); sämmtliche Angaben sind unrichtig (Divers und Shimidzu, Soc. **49**. 533). SeO_2 und H_2SeO_4 verhalten sich wie HJO_3 (Köhler, P. A. **89**. 151). NH_3 als trockenes Gas führt bei 40 bis 50° getrocknetes, gelbes HgO in Hg_3N_2 (Hirzel, A. **84**. 258), in $Hg(NH_3)_2$ (Weil, P. A. **123**. 358) über; bei 160 bis 180° getrocknetes Oxyd reagirt auch bei 150° nicht. P verpufft mit HgO gemischt durch Schlag; beim Kochen mit P und H_2O entstehen Quecksilberphosphid und H_3PO_4 (Pelletier). H_3PO_3 reduzirt zu Hg neben entstehender H_3PO_4 (Braamcamp und S. Oliva l. c.); Sb zersetzt beim Erhitzen unter Feuererscheinung, Sn verhält sich ebenso (Gay-Lussac und Thénard), $SnCl_2$ in wässeriger Lsg. reduzirt zu Hg, daneben entsteht ein basisches $SnCl_2$-Salz (Vogel, Kastn. **23**. 80); K und Na zersetzen beim S. unter Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard), Zn wirkt beim Erhitzen ebenso. $Fe(OH)_2$ und FeO-Salze reduziren zu Hg_2O (Duflos, Schw. **65**. 115), $K_2Cr_2O_7$ gibt mit rothem HgO gekocht $4HgO.CrO_3$, mit gelbem $3HgO.CrO_3$ (Millon, A. ch. [3] **18**. 349); Oxalsäure verändert beim Kochen rothes HgO nicht, gelbes HgO geht in weisses HgC_2O_4 über (Millon l. c.); Zuckerlsg. reduzirt beim Kochen zu Hg_2O (Vogel l. c.).

Quecksilberoxydsalze, Mercurisalze. Durch Lösen von Hg in heisser, überschüssiger H_2SO_4, HNO_3 oder Königswasser werden Sulfat, Nitrat und Chlorid, die anderen Salze durch Lösen von HgO in den Säuren oder aus einem der genannten Salze durch Doppelzersetzung erhalten. Die normalen Salze ungefärbter Säuren sind weiss, farblos, die basischen Salze meistens gelb, auch weiss, sie schmecken unangenehm metallisch, sind sehr giftig, röthen Lackmus; $HgCl_2$ röthet nur schwach, seine Doppelsalze nicht. Ueber Löslichkeit der Salze vergl. bei Nachweis. Heisses H_2O zersetzt neutrales Sulfat und Nitrat in lösl. saure und

unlösl. basische Salze. Gegen Reduktionsmittel verhalten sich HgO-Salze wie Hg_2O-Salze, in der Regel entstehen zuerst Hg_2O-Verbindungen, mit einem Ueberschuss metallisches Hg; so wirken SO_2, PH_3, H_3PO_3, AsH_3, Sb, Bi, Sn, $SnCl_2$, Zn, Cd, Pb, Cu, $FeSO_4$, auch die bei Hg_2O genannten organischen Substanzen.

Nachweis. H_2S oder Alkalihydrosulfide im Ueberschusse fällen amorphes, schwarzes HgS, das unlösl. in $(NH_4)_2S$, lösl. in KOH bei Gegenwart von $(NH_4)_2S$, indem aus diesen K_2S entsteht, ebenso lösl. in Na_2S ist, unlösl. in KSH; mit Alkalisulfid, auch $(NH_4)_2S_5$ geht HgS in der Kälte langsam, in der Wärme rasch in kryst., rothes HgS, Zinnober, über, unlösl. in HNO_3, in Königswasser als $HgCl_2$ lösl.; unzureichende Mengen von H_2S oder Sulfiden fällen Verbindungen von HgS mit dem betreffenden Salze als weisse Niederschläge (Rose, P. A. 13. 59). $Na_2S_2O_3$ fällt einen weissen, im Ueberschuss lösl. Niederschlag, bei Vermeidung eines Ueberschusses wird der weisse Niederschlag rasch beim Erwärmen, allmählich in der Kälte zu schwarzem HgS. HCl und Chloride, ebenso HBr und Bromide fällen nicht, HJ und Jodide fällen anfangs blassrothes, dann scharlachrothes HgJ_2 lösl., im Ueberschusse von HgO-Salz, wie von KJ; NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ fällen Mercuriammoniumverbindungen (vergl. dort), Alkalien zuerst basische Salze, bei Ueberschuss in der Kälte gelbes, in der Siedehitze rothes HgO, neutrale Alkalikarbonate, ebenso saure, fällen basische HgO-Salze, $BaCO_3$ zersetzt wohl $HgSO_4$ und $Hg(NO_3)_2$, nicht $HgCl_2$, Na_2HPO_4 fällt aus $Hg(NO_3)_2$ in NaCl lösl., weisses $Hg_3(PO_4)_2$, $HgSO_4$ wird nicht, $HgCl_2$ erst beim Erhitzen roth gefällt. K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ fällen einen gelbrothen, in HCl und HNO_3 llösl. Niederschlag, $HgCl_2$ wird durch $K_2Cr_2O_7$ nicht gefällt; Oxalsäure und saure Oxalate fällen HgO-Salze, mit Ausnahme von $HgCl_2$, weiss, wlösl. in HNO_3. KCN fällt nicht, $K_4Fe(CN)_6$ fällt einen weissen, zersetzlichen Niederschlag, $K_6Fe_2(CN)_{12}$ fällt nicht. Die in H_2O unlösl. HgO-Salze lösen sich fast alle in HCl oder HNO_3, einige auch in NH_4Cl, $NH_4.NO_3$, NaCl.

Anwendung. In Salbenform zu therapeutischen Zwecken; vielfach in der Analyse, zur Darstellung von HgO-Verbindungen.

Das von Kane (A. ch. 72. 215) aus $HgCl_2$ und überschüssigem KOH angeblich dargestellte $Hg(OH)_2$ existirt nicht, ist nichts Anderes als HgO (Rammelsberg, A. B. 1888. 173).

Quecksilber und Chlor.

Quecksilberchlorür.

Mercurius dulcis, Kalomel.

Hg_2Cl_2; MG. 470,34; 100 Thle. enthalten 84,96 Hg, 15,04 Cl.

Geschichtliches. Die ersten Vorschriften zur Bereitung aus $HgCl_2$ rühren von Oswald Croll und Beguin (beide 1608 veröffent-

licht) her; die Darstellung aus Hg, NaCl und H_2SO_4 von Le Mort 1696. War unter dem Namen Draco mitigatus, Manna metallorum, Mercurius dulcis (besonders von Sylvius de le Boë gebraucht), Aquila alba bekannt; die unpassende Bezeichnung Kalomel, d. i. schön schwarz, kam in der zweiten Hälfte des 18. Jahrh. in Gebrauch (Kopp, Gesch. 4. 192).

Vorkommen. Natürlich als Quecksilberhornerz.

Bildung. Durch direkte Vereinigung von Cl mit überschüssigem Hg, bei gewöhnlicher T. als ein graues Gemenge von Hg_2Cl_2 und Hg; siedendes Hg verbrennt im Cl-Gas mit gelbrother Flamme zu Hg_2Cl_2 und $HgCl_2$. Beim Leiten eines elektrischen Stromes durch Hg in Berührung mit HCl-Gas neben freiem H; HCl-Gas allein ist bei 200° ohne Wirkung (Berthelot, A. ch. [3] **46.** 492), HCl-Gas mit Luft gemischt bildet beim Schütteln mit Hg reichlich Hg_2Cl_2 (Berthelot, C. r. **91.** 871). Aus wässeriger, rascher aus mit HCl versetzter Lsg. von Fe_2Cl_6 und Hg bilden sich Hg_2Cl_2 und $FeCl_2$ (Schaffhäutl, A. **43.** 25). Aus Hg_2O und HCl, aus Hg_2O-Salzen durch HCl oder lösl. Chloride; aus konz., schwach saurer Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ durch Einleiten von Cl und Trennen des gleichzeitig entstehenden $HgCl_2$ durch Waschen mit H_2O (Sievers, B. **21.** 647). Durch Reduktion von $HgCl_2$-Lsg. mit SO_2 (Vogel, J. pr. **29.** 273), mit H_3PO_3 (Rose, P. A. **51.** 117), mit $Fe(OH)_2$ aus $FeSO_4$ und NaOH (Hempel, A. **107.** 97), mit C_2HKO_4 (Millon, A. ch. [3] **18.** 391). Beim Erhitzen von $HgCl_2$ mit Hg.

Zur Darstellung auf trockenem Wege werden $HgCl_2$ und Hg unter Alk. oder H_2O verrieben, dann allmählich bis zum Sublimiren erh.; dabei erfolgt die Bildung von Hg_2Cl_2 der Hauptsache nach schon beim Verreiben. Das Gemenge soll vor der Sublimation nochmals verrieben werden (Trautwein, Rep. **11.** 72; **12.** 155). Nach Lunge (Die columbische Weltausstellung in Chicago, Z. angew. Ch. **1894.** 37) wird in Japan durch mässiges Erhitzen von Hg mit einer aus der Provinz Isé stammenden Erde, einer Art Lehm oder Bolus, und mit Salzmutterlauge durchtränktem NaCl in eisernen Töpfen Hg_2Cl_2, japanisch Keifun, fabrikmässig gewonnen; die Wirkung beruht auf dem Freiwerden von HCl aus dem in der Salzlauge vorhandenen $MgCl_2$ bei gleichzeitigem Zutritt des Luft-O; die Mitsuchi genannte Erde besteht nach Divers (Ch. Soc. Ind. **13.** 108) aus einem durch einen glimmerhaltigen Thon zusammengehaltenen Aggregate von Sandkörnern, ist frei von CaO und besonders durch ihre Porosität zu dieser Fabrikation geeignet; die Bildung des Hg_2Cl_2 erfolgt erst in den oberen Theilen der Töpfe, das Hg_2Cl_2 ist kein Sublimationsprodukt. — Durch Sublimation von Hg_2SO_4 und NaCl oder eines Gemenges von $HgSO_4$, Hg und NaCl (Planche, A. ch. **66.** 168). — Durch Sublimation von Hg, NaCl, MnO_2 und H_2SO_4 nach: $2Hg + 2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Hg_2Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$; im übergehenden H_2O ist etwas $HgCl_2$ enthalten (Geiger, Berl. Jahrb. **1819.** 355). — Durch Sublimation von Hg, NaCl und $Fe_2(SO_4)_3$ (Schaffhäutl l. c.); dabei ist auch das basische Sulfat anwendbar, im Sublimat findet sich etwas Fe_2Cl_6 (Schaffhäutl). — Durch Abkühlen der Hg_2Cl_2-Dämpfe mit

viel Luft, ebenso durch Mischen mit Wasserdampf (Jewel und Henry, J. Ph. 8. 545; Calvert, J. Ph. [3] 3. 121; Soubeiran, J. Ph. 29. 502; Mohr, Komment. z. preuss. Pharm.), kondensirt es sich als feines Pulver, bei langsamer Abkühlung als dichtes, faseriges Sublimat; durch Waschen mit kaltem H_2O wird es von etwaigem $HgCl_2$ befreit. — Auf nassem Wege durch Fällung einer verd. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit NaCl und Auswaschen des Niederschlages mit kaltem H_2O als sehr feines Pulver (Scheele); Verunreinigung mit $Hg_2(NO_3)_2$, auch $Hg(NO_3)_2$ (Mialhe, J. Ph. 22. 586, auch Buchner u. A.) kann durch starkes Verdünnen der $Hg_2NO_3)_2$-Lsg., Anwendung von NaCl im Ueberschuss und Erwärmen des Niederschlages mit der Flüss. vermieden werden, auch durch Zusatz von etwas HNO_3 zur $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. (Sefström; Geiger l. c.; Trautwein l. c.), durch Zusatz von etwas HCl zur NaCl-Lsg. (Chenevix). Das mit NaCl gefällte Hg_2Cl_2 enthält durch Waschen mit H_2O nicht entfernbares NaCl (Dumas), ist etwas löslicher als sublimirtes; es enthält nur Spuren von NaCl, seine Löslichkeit ist nicht grösser als die von sublimirtem (Mialhe l. c.). Durch Fällung mit NH_4Cl (Martius, A. 9. 177) und langes Waschen wird ein von NH_4Cl freies Präparat erhalten (Fleischmann, Rep. 79. 209); Otto (Lehrb. 1860. 3. 751) widerräth die Anwendung von NH_4Cl. Bei Fällung von konz. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit HCl (Guibourt, J. Ph. 15. 315) darf nicht erw. werden; verd. Lsg. ist vorzuziehen (Gmelin). — Durch Einleiten von SO_2 in bei ca. 50° ges. Lsg. von $HgCl_2$, Digeriren der Flüss. mit dem Niederschlag durch einige Zeit, Filtriren und Waschen desselben mit H_2O (Wöhler, A. 90. 124); die Reduktion ist nur bei grossem Ueberschusse von SO_2 und wiederholtem Kochen vollständig (Vogel, J. pr. 29. 273); aus verd. $HgCl_2$-Lsg. (1 : 80) wird bei 70 bis 80° und längerer Digestion fast die theoretische Menge erhalten (Sartorius, A. 96. 335; auch Stein, J. 1857. 249); auch durch Einleiten von SO_2 in alkoholische Lsg. von $HgCl_2$ (Wagner, D. 176. 139). Aus ges. $HgCl_2$-Lsg. wird bei mehr als 75° (darunter findet keine Reaktion statt) nur etwa die Hälfte der theoretischen Menge erhalten (Zinkeisen, Zeitschr. Pharm. 1855. 8; Muck, Ph. Vierteljahrschr. 4. 373).

Eigenschaften. Natürliches wie künstliches kryst. quadratisch; über Krystallformen vergl. Hessenberg (J. 1854. 869), Brooke (A. Phil. 22. 285), Schabus (A. W. 9. 2. Abth. 389); das sublimirte Hg_2Cl_2 ist gewöhnlich eine faserige Masse, das japanische Hg_2Cl_2 ist viel voluminöser (Lunge l. c.), viermal so voluminös (Divers l. c.) als das nach europäischen Verfahren gewonnene, dabei frei von Hg, $HgCl_2$ und anderen Verunreinigungen (Divers l. c.), lässt sich viel besser dispensiren als das europäische (Lunge l. c.); das gefällte ist ein weisses, schweres Pulver, das nach Wöhler dargestellte besteht aus mikroskopischen Nadeln. SG. des natürlichen 6,482 (Haidinger), des künstlichen 6,56 (Schiff), 6,992 (Karsten), 7,410 (Boullay). Bei jedesmaligem Erhitzen wird es gelb; verdampft nicht bei gewöhnlicher T. (Faraday, P. A. 19. 552), wohl aber in Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen. D. 8,35 (Mitscherlich, P. A. 29. 193), 8,21 bei 440° (Deville und Troost, C. r. 45. 821), 8,01 und 8,30 nach dem V. Meyer'schen Verfahren (Fileti, G. 11. 341); nach Odling (Soc. [2]

2. 211) tritt beim Vergasen Dissoziation ein, die durch Amalgamirung von Au-Blättchen nachweisbar ist; diese findet nicht statt (Debray, C. r. **66**. 1339), nur theilweise (Debray, C. r. **83**. 330); beim Sublimiren von Hg_2Cl_2 beim Sied. des Hg werden Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ und Hg erhalten (Erlenmeyer, A. **131**. 124). Geruch- und geschmacklos, in H_2O, auch HCl (Ditte, A. ch. [5] **22**. 551) äusserst wlösl., die Löslichkeit wächst mit der Zeit (wohl durch Bildung von $HgCl_2$, vergl. bei Verhalten), die sogen. Periode der beschleunigten Löslichkeit tritt um so eher ein, je verdünnter die HCl ist, sie wächst auf Zusatz einer Ag-Lösung und dadurch bedingte Bildung von AgCl (Ruyssen und Varenne, C. r. **92**. 524, 1161, 1459). Die Bildungswärme für (Hg^2,Cl^2) = 82550 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 376), für 1 Aeq. = 40900 cal. (Berthelot l. c.), für (Hg^2O,H^2Cl^2 Gas) = 64710 cal. (Thomsen l. c.); die Verdrängungswärme bei der Bildung aus Hg_2Br_2 durch Cl = 4200 cal. (Berthelot l. c.), für die Bildung nach ($Hg^2N^2O^6Aq$,K^2Cl^2Aq) = 24320 cal. (Thomsen l. c.); die Zersetzungswärme beim Zerfalle in $HgCl_2$ (fest) + Hg (flüss.) = —19000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **23**. 85). Beeinträchtigt nicht die Wirkung des Pankreasextraktes, verhindert aber das Eintreten von Fäulnissprozessen, verhindert die Buttersäuregährung und die Entwickelung von Mikroorganismen in Nährflüss. (Wassilieff, Z. physiol. Ch. **6**. 112).

Hg_2Cl_2 färbt sich am Lichte dunkler, nach Gmelin vielleicht in Folge Bildung eines Subchlorürs; dieses existirt nicht, vergl. beim Verhalten zu SO_2. O_3 führt in $HgCl_2$ und ein rothes Oxychlorid über (Mailfert, C. r. **94**. 860, 1186). H_2O in Siedehitze oder als Dampf zersetzt Hg_2Cl_2 in geringem Masse in Hg oder eine graue Verbindung von Hg und $HgCl_2$ und in Lsg. gehendes $HgCl_2$; beim Ueberleiten von Wasserdampf scheidet sich aus dem kondensirten H_2O sehr zartes Hg_2Cl_2 ab, in Lsg. findet sich $HgCl_2$ (Righini, J. Ch. méd. **18**. 190). Die bei der Sublimation von Hg_2Cl_2 eintretende Bildung von $HgCl_2$ scheint durch den H_2O-Gehalt bedingt oder wenigstens begünstigt zu werden (Gmelin); bei längerem Kochen mit frischen, grossen Mengen von H_2O nimmt die Menge von Hg_2Cl_2 fort ab, es färbt sich grau, das H_2O nimmt $HgCl_2$ auf; der graue Rückstand ist ein Oxychlorür (Donovan und Gruner, Berl. Jahrb. **1820**. 488), unverändertes Hg_2Cl_2, das bei fortgesetztem Kochen ganz verschwindet (Guibourt, J. Ph. **15**. 321); die Lsg. enthält $HgCl_2$ (Gruner; Simon, Rep. **52**. 145), Oxychlorid (Guibourt), Hg_2Cl_2 und $HgCl_2$ (Vogel, Schw. **33**. 291); die Bildung von $HgCl_2$ erfolgt durch H_2O von Körper-T. nur langsam, rascher bei Gegenwart von NaCl, Zucker, Citronensäure; sie ist in niedriger T. lange nicht so merklich als in höherer (Hoglan, Ch. N. **42**. 178), sie erfolgt durch H_2O, auch Alk. schon bei 40 bis 50° (Berthé, C. r. **43**. 162). HCl zur Flüss. kondensirt, wirkt nicht ein, kochende HCl-Lsg. zersetzt rasch in Hg und sich lösendes $HgCl_2$ (Proust; Boullay, A. ch. **34**. 343), HCl-haltiges H_2O löst bei Luftzutritt vollständig ohne Abscheidung von Hg als $HgCl_2$ (Guibourt, J. Ch. méd. **2**. 274); bei Luftabschluss wird weniger als bei Luftzutritt gelöst (Mialhe l. c.). Kochende Lsgn. der Chloride von K, Na zersetzen Hg_2Cl_2 theilweise in Hg und sich lösendes $HgCl_2$ (Pettenkofer, Rep. **3**. 31; Hennel, Soc. **18**. 295); vollständige Zerlegung erfolgt erst nach zehnmaligem Kochen mit jedesmal dem gleichen Gewicht NaCl in wässeriger

Lsg. (Hennel l. c.); Lsgn. von KCl und NaCl nehmen schon bei gewöhnlicher und bei Körper-T. etwas $HgCl_2$ auf (Mialhe l. c.; vergl. auch Laroque, J. Ph. [3] **4.** 9); bei der Sublimation mit NaCl findet keine Zersetzung statt (Pettenkofer l. c.); die Lsgn. von $CaCl_2$ und $BaCl_2$ lösen höchstens Spuren von $HgCl_2$ (Pettenkofer), nachweisbare Mengen (Mialhe), Lsg. von $MgCl_2$ löst gleichfalls etwas $HgCl_2$ (Larocque l. c.). J zersetzt beim Zusammenreiben unter H_2O in $HgCl_2$ und HgJ_2 (Planche und Soubeiran, J. Ph. **12.** 651); beim Kochen mit überschüssigem J und viel H_2O bildet sich $2HgCl_2.HgJ_2$ (Riegel, J. Ph. **10.** 8), die davon abgegossene Flüss. enthält $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg_2J_2, $Hg(ClO_3)_2$, $Hg(JO_3)_2$ und HCl (Selmi, L'Instit. **1844.** Nr. 523). Jodide der Alkalien, des Mg, Zn, Fe bilden Hg_2J_2 und die betreffenden Chloride (Labouré, J. Ph. **4.** 329). S gibt beim Erhitzen Zinnober und $HgCl_2$, bei mehr S bilden sich Zinnober und S_2Cl_2. Sulfide zersetzen in HgS und die betreffenden Chloride. $Na_2S_2O_3$ fällt nicht Hg_2S, wie Rose (P. A. **33.** 241) angegeben, sondern ein Theil Hg fällt als solches, der Rest geht als Doppelsalz in Lsg. (Schnauss, A. P. [3] **6.** 411). SO_2 färbt in kalter, wässeriger Lsg. grau, in Siedehitze unter Entzug von Cl grauschwarz; vermuthlich ein Subchlorür (Vogel, Kastn. **23.** 78), es entsteht kein Subchlorür, in der Lsg. sind nur Spuren von HCl (Divers und Shimidzu, Soc. **49.** 533). Sulfite der Alkalien scheiden Hg ab, in Lsg. gehen HgO-Doppelsalze (Péan de Saint Gilles, A. ch. [3] **36.** 80). H_2SO_4 ist in der Kälte ohne Wirkung; beim Kochen bilden sich SO_2, $HgCl_2$, das zum Theil sublimirt, und $HgSO_4$ (Vogel l. c.). NH_3 färbt schwarz unter Bildung von $(NH_2.Hg_2)Cl$ resp. $NHg_2Cl.NH_4Cl + Hg_2$ (vergl. bei Mercuroammoniumchlorid) (Kane, A. ch. **72.** 215); die Lsg. enthält etwas Hg (Buchner, Rep. **53.** 70). NH_4Cl zersetzt beim Kochen in Hg und $HgCl_2.2NH_4Cl$ (Pettenkofer, Rep. **3.** 31; Pfaff, Schw. **45.** 100; Hennel, Soc. **18.** 295); schon bei gewöhnlicher T., reichlicher bei 40 bis 50° wird $HgCl_2$ gelöst, durch konz. Lsgn. mehr als durch verd., bei Luftzutritt schneller als bei Luftabschluss (Mialhe, J. Ph. **26.** 108; A. ch. [3] **5.** 169; Larocque, J. Ph. [3] **4.** 9; Simon, Rep. **52.** 145). Martius (A. **9.** 197) und Lepage (J. Ch. méd. **18.** 606) bestreiten die Einwirkung von verd., kalter NH_4Cl-Lsg., auch die bei 38 bis 60°; nur beim Sublimiren von Hg_2Cl_2 mit NH_4Cl erfolgt die Zersetzung. $(NH_4)_2CO_3$ färbt grau, löst alles bis auf wenig Hg (Wittstein). P-Dampf zersetzt zu Quecksilberphosphid und PCl_3 (Davy), Sb_2S_5 zu HgS und $SbCl_3$ (Vogel, Schw. **33.** 291; Geiger, Mag. Pharm. **29.** 240). HCN scheidet Hg ab, $Hg(CN)_2$ und HCl gehen in Lsg. (Scheele, Opusc. **2.** 151); es bleibt zum Theil unzersetztes Hg_2Cl_2 zurück (Buchner, Rep. **9.** 303); die Reaktion ist viel komplizirter (Soubeiran, J. Ph. **15.** 523; Deschamps, J. Ph. **25.** 22), es bilden sich auch NH_3 (Deschamps l. c.), CH_2O_2 (Mialhe); es entsteht nur $Hg(CN)_2$, kein $HgCl_2$ (Vitali, L'Orosi **15.** 186). $SnCl_2$ reduzirt bei gewöhnlicher T. allmählich, beim Kochen rasch zu Hg (Vogel l. c.). Feste Alkalien zersetzen beim Erhitzen in Hg, O und Alkalichlorid; durch wässerige Lsgn. wird Hg_2O abgeschieden. $MgCO_3$ wirkt unter kaltem H_2O nicht, beim Kochen entweicht CO_2, $HgCl_2$ und $MgCl_2$ gehen in Lsg. (Buchner, Rep. **3.** 31; **4.** 289); die Karbonate von Ca, Sr, Ba wirken ähnlich, aber schwächer (Vogel, Rep. Pharm. [3] **1.** 34). Schwermetalle scheiden auf trockenem wie nassem Wege

unter Entzug von Cl das Hg ab (vergl. Vogel, J. pr. 8. 107); reines Hg_2Cl_2 greift blankes Fe nicht an, bei Spuren von $HgCl_2$ wird Fe tiefschwarz (Bennewyn, A. P. [2] **121.** 52). Mit AgCl bei Gegenwart von NH_3 setzt sich Hg_2Cl_2 derart um, dass Anfangs AgCl in Lsg. geht, durch das aus Hg_2Cl_2 und NH_3 neben $NHg_2Cl.NH_4Cl$ entstehende metallische Hg weiterhin theilweise als metallisches Ag abgeschieden wird (Antony und Turi, G. **23.** [2] 231). Zucker wirkt auf trockenes Hg_2Cl_2 nicht ein, bei mangelnder Sorgfalt (welcher?) tritt Bildung von etwas $HgCl_2$ neben Hg ein (Langbeck, Pharm. J. Trans. [3] **9.** 46).

Anwendung. In der Feuerwerkerei, Porzellanmalerei und als Arzneimittel.

Verbindungen des Hg_2Cl_2. $Hg_2Cl_2 + SO_3$ entsteht bei der Absorption von SO_3-Dämpfen durch Hg_2Cl_2 als durchscheinende Masse (Rose, P. A. **44.** 325).

$Hg_2Cl_2.SCl_2$, von Capitaine (J. Ph. **25.** 525, 566) als Chlorhyposulfite mercureux bezeichnet, bildet sich beim sehr gelinden Erhitzen von 94 Thln. $HgCl_2$ mit 6 Thln. S; von mit S_2Cl_2 zum Teige angemachtem Hg_2Cl_2 unter zuerst erfolgender Verflüchtigung des überschüssigen S_2Cl_2; beim Erhitzen von $HgCl_2$ mit As_2S_5 in der Retorte, wobei zuerst $AsCl_3$ übergeht, dann Hg_2SCl_4 sublimirt, nach: $7HgCl_2 + As_2S_5 = 2Hg_2SCl_4 + 3HgS + 2AsCl_3$. Blassgelbe, rektanguläre Säulen und Nadeln, die in höherer T. schmelzen und ohne Zersetzung flüchtig sind; D. ist wegen theilweisen Zerfalles in $HgCl_2$ und S (Gilpin, Am. **14.** 182) nicht bestimmbar; wird durch H_2O sofort unter Abscheidung von S zersetzt (Capitaine l. c.).

$Hg_2Cl_2.SnCl_2$ wird erhalten beim Erhitzen eines aus 3 Thln. Sn und 1 Thl. Hg durch Zusammenschmelzen dargestellten Amalgams mit Hg_2Cl_2 auf ca. 250°, Trennen der entstehenden grauen, schaumigen Masse vom ausgeschiedenen Hg und vorsichtige Sublimation derselben; dabei entweicht $SnCl_4$, der Rückstand besteht aus $SnCl_2$ und Hg. Kleine, weisse, dendritische Kryst., die beim Erhitzen zum Theil unzersetzt, zum Theil als Hg, $SnCl_2$ und $SnCl_4$ flüchtig sind, mit H_2O durch das freiwerdende $SnCl_2$ unter Abscheidung von Hg zersetzt werden. Selbst nach kurzem Kochen bleibt etwas Hg_2Cl_2 unzersetzt (Capitaine, J. Ph. **25.** 549).

$Hg_2Cl_2.2AgCl$. Durch Einwirkung von festem $HgCl_2$ auf reduzirtes Ag entsteht bei Gegenwart von wenig H_2O nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, ein Gemenge von Hg_2Cl_2 und AgCl, sondern eine wahre Verbindung. Durch Schlämmen von unverändertem $HgCl_2$ und Ag befreit, ein weisser Körper; SG. 6,495. H_2O zerlegt die Substanz nicht, die beiden Chloride können dadurch nicht getrennt werden; konz. HCl zerlegt sie beim Erhitzen nach: $Hg_2Ag_2Cl_4 = Hg + HgCl_2 + 2AgCl$; KCl und NH_4Cl zerlegen sie nach: $Hg_3Ag_3Cl_6 = Hg + Ag + 2HgCl_2 + 2AgCl$; $Na_2S_2O_3$ wirkt wie KCl; $NaSO_3$ zersetzt nach: $Hg_4Ag_4Cl_8 + 7Na_2SO_3 + xNa_2SO_3 = Hg + Ag + 3HgNa_2(SO_3)_2 + Ag_2SO_3.xNa_2SO_3 + 8NaCl$, die Reduktion ist total verschieden von derjenigen mit Hg_2Cl_2 oder AgCl; NH_3 führt die Substanz in ein schwarzes Gemenge von $NH.Hg_2.Ag.Cl$ und $NH_2.Hg.Ag.Cl$ über, in denen das Mercuroquecksilber einwerthig angenommen wird; KCN zerlegt sie nach:

$Hg_3Ag_3Cl_6 + 8KCN = Hg + Ag + 2Hg(CN)_2 + 2AgK(CN)_2 + 6KCl$; NaOH schwärzt in 2%iger Lsg. unter Bildung von Hg_2O, Ag_2O und AgCl; Na_2CO_3 entzieht auch aus dem AgCl das Cl, hinterlässt einen Rückstand, aus dem verd. HNO_3 Hg und Ag löst; Ferrooxalat reduzirt zu Hg und Ag (Chapman Jones, Ch. Soc. Ind. **12.** 983).

Quecksilberchlorid.

Aetzsublimat, Sublimat, Mercurius sublimatus corrosivus.

$MgCl_2$; MG. 270,54; 100 Thle. enthalten 73,85 Hg, 26,15 Cl.

Geschichtliches. Von Geber bereits dargestellt, war es zu Basilius Valentinus' Zeiten schon Handelswaare; die Darstellung aus $Hg(NO_3)_2$, NaCl und calcinirtem Vitriol beschrieb Lemery in seinem Cours de chymie 1675, die aus $HgSO_4$ und NaCl Kunkel 1716, die auf nassem Wege Monnet 1771 (Kopp, Gesch. **4.** 189).

Vorkommen. Auf Ternate, Molukken, als Mineral, unmöglich als Kunstprodukt gefunden (Frenzl, Min. Mitth. **1877.** 305 nach A. B. Meier).

Bildung. Beim Verbrennen von Hg in Cl-Gas. — Aus Hg_2O, HgO, Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2, auch anderen Hg_2O-Verbindungen durch die Lsgn. von Chloriden; dabei entstehen aus 100 Thln. der Hg_2O-Verbindung mit 100 Thln. NaCl und 1667 Thln. H_2O binnen 24 Stunden aus: Hg_2O bei 15° 1,8 Thle., bei 40° 3,2 Thle., aus HgO bei 15° 7,8 Thle., bei 40° 25,7 Thle., aus Hg_2Br_2 bei 15° 1 Thl., bei 40° 2,5 Thle., aus Hg_2J_2 bei 15 und 40° 0,8 Thle., aus Hg_2SO_4 bei 15° 0,7 Thle., bei 40° 2,2 Thle., aus $Hg_2(NO_3)_2$ bei 15° 1,2 Thle., bei 40° 2,3 Thle., aus Mercurius solubilis bei 15° 2,3 Thle., bei 40° 3,7 Thle., aus HgO-Acetat bei 15° 0,7 Thle., bei 40° 1,3 Thle., aus Tartrat bei 15° 1,3 Thle., bei 40° 1,8 Thle. $HgCl_2$ (Mialhe, A. ch. [3] **5.** 176); bildet sich auch aus metallischem Hg beim Stehen mit Lsgn. von KCl, NaCl, NH_4Cl (Mialhe, J. Ph. **27.** 630). Bei der Einwirkung von NaOCl auf Hg_2Cl_2 in siedender saurer Lsg. (Fairley, Rep. Br. Assoc. **1875.** [2] 42), von Cl auf $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. (SG. 1,197) bis zur Sättigung (Sievers, B. **21.** 647). Aus Hg_2Cl_2 bei Gegenwart von $NaHCO_3$ und Rohrzucker; nicht in Mischungen von Hg_2Cl_2 mit Rohr- oder Milchzucker bei Gegenwart von MgO (Magnesia usta) oder $MgH_2(CO_3)_2$; beim Digeriren von Hg_2Cl_2 mit H_2O und $NaHCO_3$ oder MgO; HCl wirkt auf die Bildung nicht begünstigend (Vulpius, N. J. Pharm. **36.** 19; A. P. [3] **14.** 347). Bildet sich nach Einstäubungen von Hg_2Cl_2 ins Auge spontan und ist im Harn nachweisbar (Kämmerer, N. Rep. Pharm. **23.** 410). — Beim Erhitzen von HgO in wässerigen Chloridlsgn. (Berzelius; Mialhe l. c.; Fonberg, A. ch. [4] **1.** 300); in warmer NaCl-Lsg., die von frei gewordenem NaOH alkalische Reaktion annimmt (Mialhe, Dranty, J. Ch. méd. **12.** 651; Voit, A. **104.** 341); in konz., kochender $CaCl_2$-Lsg. unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$ (Hochstetter, J. pr. **27.** 373); besonders reichlich beim Einleiten von CO_2 in die Lsgn. von Erdalkali-

chloriden (Fonberg l. c.; Melsens, A. ch. [3] **26.** 220); beim Kochen mit $MgCl_2$-Lsg. unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ (Berzelius, Jahrb. **21.** 142); ebenso durch Zersetzung der Lsgn. von $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, Fe_2Cl_6, $CoCl_2$, $NiCl_2$ (Rose, P. A. **107.** 298).

Darstellung. Durch Sublimiren gleicher Theile von trockenem $HgSO_4$ und scharf getrocknetem NaCl (Kunkel); beim Sublimiren in einer Atm. von HCl ist es frei von Hg_2Cl_2 (Fleck, J. pr. **99.** 247). Durch Sublimiren eines innigen Gemisches von Hg, NaCl, KNO_3 und calcinirtem $FeSO_4$ nach: $Hg + 2NaCl + 2KNO_3 + Fe_2O_3.2SO_3 = HgCl_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2NO_2 + Fe_2O_3$, oder eines Gemenges von Hg, NaCl, MnO_2 und H_2SO_4 nach: $Hg + 2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 = HgCl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (Geiger, Berl. Jahrb. **1820.** 346). Durch Lösen von Hg in Königswasser, von HgO in HCl, durch Erwärmen einer Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ mit überschüssiger HCl bis zur Lsg. des zuerst ausfallenden Hg_2Cl_2 nach: $Hg_2(NO_3)_2 + 4HCl = 2HgCl_2 + 2H_2O + 2NO_2$, und Krystallisation der Lsgn.

Eigenschaften. Farblose Kryst., rhombisch (Mitscherlich, P. A. **28.** 118; Hjortdahl, C. r. **88.** 584); durch Sublimation in durchscheinenden Kuchen von grobkörnigem Bruche. Von scharfem, metallischem Geschmack. SG. 5,320 (Schiff), 5,402 (Karsten), 5,420 (Boullay), 5,448 (Schröder, A. **173.** 251). Schmilzt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck; kann unter vermindertem Druck, ohne zu schmelzen, über den gewöhnlichen S. erhitzt werden (Carnelley, Ch. N. **45.** 39); siedet und verdampft etwas leichter als Hg_2Cl_2; die kritische T. ist 200° bei 20 mm, 240° bei 130 mm, 265° bei 250 mm, 270° bei 370 mm, die Tension beim S. beträgt 420 mm (Richter, B. **1886.** 1057, 1938); ist schon bei gewöhnlicher T. etwas flüchtig (Faraday), bei gewöhnlicher T. weder in fester Form, noch aus konz. Lsg. flüchtig (Riegel, A. P. [2] **61.** 294). D. 9,8 (Mitscherlich). Ueber das Emissionsspectrum vergl. Peirce (P. A. [2] **6.** 597). Die Bildungswärme für $(Hg,Cl^2) = 63160$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 376), für 1 Aeq. = 31400 cal. (Berthelot l. c.), für $(HgO,2HCl\,Aq) = 18920$ cal. (Thomsen), für 1 Aeq. = 9450 cal. (Berthelot l. c.); durch Fällung von $HgCl_2$ mit KOH, nicht durch Sättigung bestimmt, für 1 Aeq. bei 15° 9500 cal., bei 5° 10100 cal., für festes $HgCl_2$ 11000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 231), für $(HgO,H^2Cl^2\text{-Gas}) = 56840$ cal., für $(Hg^2Cl^2,Cl^2) = 43770$ cal. (Thomsen l. c.), die Verdrängungswärme bei der Bildung aus $HgBr_2$ durch Cl = 2300 cal. (Berthelot). Ueber elektrisches Leitungsvermögen vergl. Grotrian (P. A. [2] **18.** 177), Clark (Ch. N. **51.** 261). Lösl. in 18,5 Thln. H_2O von 14°, 2 bis 3 Thln. von 100° (Davy); 100 Thle. H_2O von 0° lösen 4,3 Thle. (Mulder), von 0° 5,73 Thle., von 10° 6,57 Thle., von 20° 7,39 Thle., von 30° 8,43 Thle., von 40° 9,62 Thle., von 50° 11,34 Thle., von 60° 13,86 Thle., von 70° 17,29 Thle., von 80° 24,30 Thle., von 90° 37,05 Thle., von 100° 53,96 Thle. (Poggiale, A. ch. [3] **8.** 463). Die Lösungswärme = —3300 cal. (Thomsen l. c.), für 1 Aeq. = —1520 cal. (Berthelot, C. r. **77.** 24). Die Lsg. röthet Lackmus (Bonsdorff).

Das SG. der wässerigen Lsg. ist

bei	4,72%	3,75%	2,42%	1,22%
0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
10	1,04033	1,03022	1,02013	1,00990
20	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
30	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

(Schröder, ЖК **1886**. 18; auch B. **1886**. 161).

Die spez. Wärme bei

%	in Mol. H_2O	spez. Wärme	Mol.-Wärme der Lsg.
1,02	1461,0	1,003	26647,7
2,07	712,3	0,983	12869,8
3,30	458,0	0,761	8182,9

(Blümcke, P. A. [2] **23**. 161).

Gefrierpunktserniedrigung der 1%igen Lsg. 0,048°; Dampfspannungsverminderung derselben 0,058×7,6 (Raoult, C. r. **87**. 167); Leitungsvermögen der wässerigen Lsg. für den Strom nur wenig grösser als das des H_2O selbst; da in Lsgn. in Aethyl- und Methylalkohol dasselbe der Fall ist, scheint zwischen Löslichkeit und Leitungsvermögen kein Zusammenhang zu bestehen (Fitzpatrick, Phil. Mag. [5] **24**. 377). Die Lsgn. in dest. H_2O können in offenen, wie verschlossenen Gefässen sehr lange unverändert erhalten werden; Lsgn. in hartem Brunnenwasser zersetzen sich bald unter Abscheidung weisser, pulveriger oder schwarzer, krystallin. Niederschläge; Zusatz von NaCl verlangsamt die Zersetzung, hebt sie aber nicht ganz auf; mit Leitungs-H_2O bereitete 0,1%ige Lsg. zeigte nach zweimonatlichem Aufbewahren im Dunkeln weder Niederschlag, noch Zersetzung, auch bei Gegenwart von organischen Substanzen und Abwesenheit von NaCl keine Veränderung (V. Meyer, B. **20**. 2970); beim Aufbewahren von 0,1%iger Lsg. in weissen oder blauen Flaschen ist nach 57 Tagen die Abscheidung am grössten, in gelben Flaschen tritt keine Veränderung ein (Michaelis, Z. f. Hyg. **4**. 395); nach Vignon (C. r. **117**. 793) setzen alle Lsgn. von 1 : 1000 nach 1 bis 3 Tagen einen weissen Niederschlag ab und verarmen an Hg, am schnellsten geschieht dies bei Einwirkung der Luft, Zusätze von HCl, KCl, NaCl, NH_4Cl konserviren die Lsgn. für längere Zeit; an reiner Luft bleiben nach Tanret (C. r. **117**. 1081) die Lsgn. völlig unverändert und klar, sie werden nur durch NH_3-haltige Luft zersetzt. Die Löslichkeit in HCl wächst mit der Menge der HCl und beträgt nach Ditte (A. ch. [5] **22**. 551) bei

HCl in 100 H_2O	$HgCl_2$ in 100 Flüss.	HCl in 100 H_2O	$HgCl_2$ in 100 Flüss.
0	6,8	21,6	127,4
5,6	46,8	31,0	141,9
10,1	73,7	50,0	148,0
13,8	87,8	68,0	154,0

sie ist zurückzuführen auf die Bildung von Verbindungen von $HgCl_2$ mit HCl (vergl. diese). Lösl. in 3 Thln. Alk.; das SG. der alkoholischen Lsg. nach Schröder (l. c.)

bei	0°	10°	20°	30°
0%	0,83135	0,82286	0,81435	0,80594
1,22	0,8397	0,8312	0,8228	0,8141
2,38	0,8484	0,8399	0,8314	0,8227
4,42	0,8635	0,8549	0,8463	0,8375
8,56	0,8966	0,8877	0,8789	0,8698
12,43	0,9306	0,9213	0,9119	0,9024
15,91	0,9629	0,9523	0,9425	0,9329
19,32	0,9951	0,9852	0,9753	0,9652
22,46	1,0285	1,0184	1,0083	0,9982

Die spez. Wärme von alkoholischen Lsgn. nach Blümcke (l. c.) bei

%	in Mol. Alk.	spez. Wärme	Mol.-Wärme der Lsg.
3,12	183,7	0,667	5792,5
5,94	93,8	0,652	2977,7
9,87	54,3	0,632	1743,0
14,05	36,2	0,612	1180,5
17,26	27,0	0,595	870,0

Lösl. in 14 Thln. Glycerin (Farley, Mon. scient. [3] 9. 685), in kaltem Benzol wenig, in warmem viel mehr lösl. (Franchimont, R. 1. 55), reichlich lösl. in flüchtigen Oelen.

In hohem Grade giftig; Säugethiere, Kaninchen und besonders Hunde vertragen den fortgesetzten Gebrauch von $HgCl_2$ in der Form des NaCl-Doppelsalzes selbst bis zu einem Jahre ohne Nachtheil, sie nehmen sogar an Körpergewicht zu, ihr Blut ist reicher an Hämoglobin als das der Kontrolthiere; die Ursache ist eine mässige Hemmung der Oxydationsvorgänge (Schlesinger, Arch. exp. Pathol. 13. 86); für Fische ist die länger als 48 Stunden ertragene Maximaldose 0,00029 $HgCl_2$ pro Liter, die entsprechenden Mengen von LiCl 0,3, von NaCl 24,17 (Richet, C. r. 93. 649); 0,01 g pro 1 kg Körpergewicht wirkt hypodermatisch tödtlich (Viquerat, Ann. Microgr. 2. 219, 275). Nach Cathélineau (Journ. Pharm. Chim. [5] 25. 504) sind pro 1 kg Thiergewicht bei intravenöser Injektion 0,01 sofort tödtlich, 0,005 nach 24 Stunden, 0,0025 nach vier Tagen, bei Einführung in den Magen erfolgt der Tod bei 0,06 nach 12 Stunden, bei 0,05 nach 48 Sunden, bei 0,04 nach 3 bis 4 Tagen, bei subcutaner Injektion tödtet 0,01 nach 24 Stunden, 0,001 wird nur unter grossen Störungen, 0,0005 dagegen ohne schädliche Folgen ertragen; in schädlicher Dosis bewirkt $HgCl_2$ Herabsetzung der Herzfrequenz, Pulsschwäche, Abschwächung der Herzkontraktion, zuletzt Aufhören der Herzthätigkeit; toxische Dosen vermindern den Hämoglobin- und Trockensubstanzgehalt des Blutes, der Harnstoff- und Zuckergehalt wird vermehrt; im Darm wird selbst bei grossen Dosen (0,05 pro 1 kg) die Wirkung von Pepsin und Amylase fast nicht gestört; die Ausscheidung aller Harnbestandtheile wird erhöht, bei toxischen Dosen folgt Oligurie und Anurie, die Ausscheidung von Albumin tritt sofort, die von Zucker erst später ein. Die antiseptische Wirkung einer Lsg. von $HgCl_2$ 1 : 1000 ist stärker als die einer Lsg. HgJ_2 1 : 1000, die toxische Wirkung beider ist gleich. Ueber den Werth als Antisepticum vergl. R. Koch (Mitth. kaiserl.

Ges.-Amtes **1881**); 0,0055 $HgCl_2$ pro 1 l Nährflüss. verhindert durch 48 Stunden das Wachsthum von Mikroorganismen (Richet, C. r. **97.** 1004), 0,0700 verhindern in 1 l Bouillon die Fäulniss (Miquel, Mon. scient. [3] **14.** 170); einfache $HgCl_2$-Lsg. ist Milzbrand gegenüber um 25% wirksamer als weinsäurehaltige Lsg. (Behring, Cbl. f. Bakt. **1888.** Nr 1); in wässeriger Lsg. wirkt es 1 : 2000 so stark wie 1 : 666 Salicylsäure (Buchholtz, Am. **6.** 185); die Anwendung von $HgCl_2$ zur Desinfektion von Wohnräumen durch Verdampfen des $HgCl_2$ ist auch nach darauffolgender Verbrennung resp. Verdampfung von S sehr gefährlich, da die Ueberführung in HgS unvollständig ist; es wurden Vergiftungsfälle beobachtet (Hager, Ch. C. **1886.** 319). Ist gegen Schlangengift nur bei gleichzeitiger Injektion ein Gegengift wie $AgNO_3$; bei späterer Anwendung ohne Wirkung (Brunton und Fayrer, Proc. R. Soc. **27.** 465).

Im Sonnenlichte scheidet sich aus der wässerigen Lsg. etwas Hg_2Cl_2 ab unter Freiwerden von O und HCl (Boullay, A. Gehl. **2.** 92); bei Gegenwart von HCl oder NH_4Cl tritt keine Zersetzung ein (Davy); über Reduktion von $HgCl_2$ durch organische Substanzen im Sonnenlichte siehe unten. Bei der Elektrolyse wird es in Hg_2Cl_2 und Cl zersetzt (Clark, Phil. Mag. [5] **20.** 37). O in Glühhitze verändert nicht (Schulze, J. pr. [2] **21.** 407); HCl erhöht die Löslichkeit, vergl. unten bei Verbindungen; J zersetzt die wässerige Lsg. bei 250° im geschlossenen Rohre grösstentheils (Gramp, B. **1874.** 1723); beim Erhitzen mit S entstehen HgS und S_2Cl_2, mitunter mit heftiger Explosion (Proust, Gilb. **25.** 175); H_2S fällt anfangs gelb, dann weiss werdendes $2HgS.HgCl_2$, überschüssiger H_2S schwarzes HgS (Rose), Alkalihydrosulfide ebenso; beim Kochen von wässeriger $HgCl_2$-Lsg. mit gefälltem Sb_2S_3, SnS, ZnS, CdS, PbS, CuS, FeS wird $HgCl_2.2HgS$ abgeschieden; die auf trockenem Wege bereiteten Sulfide wirken nur äusserst langsam (Pagenstecher, Rep. **62.** 25; **73.** 1). SO_2 fällt in der Kälte erst in 24 Stunden unter allmählicher Trübung, in der Wärme rasch unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 und Hg (Vogel, J. pr. **29.** 273); Gegenwart des zwanzigfachen Gewichts NaCl ist auch beim Kochen ohne Wirkung, eine solche tritt erst bei 120° im geschlossenen Rohre ein (Debray, C. r. **94.** 1222); in wässeriger Lsg. von SO_2 ist $HgCl_2$ leichter lösl. als in H_2O allein, kryst. aber beim Entweichen der SO_2 unverändert aus (Divers und Shimidzu, Soc. **49.** 533). H_2SO_4 konz. zersetzt selbst beim Erhitzen nicht (Davy), $HgCl_2$ kann ohne Bildung einer Spur HCl unverändert aus kochender H_2SO_4 verflüchtigt werden (Rose), es tritt unbedeutende Zersetzung ein (Vogel, Schw. **32.** 62; Mohr, A. **31.** 183); $HgCl_2$ löst sich unzersetzt in 630 Thln. H_2SO_4 (Davy); in wässeriger Lsg. wird durch H_2SO_4 die Löslichkeit bedeutend verringert (Divers und Shimidzu l. c.). NH_3 fällt weisses NH_2HgCl resp. $NHg_2Cl.NH_4Cl$ (vergl. dort); HNO_3 zersetzt nicht (Rose), 1 Thl. $HgCl_2$ löst sich in mehr als 500 Thln. heisser HNO_3 vom SG. 1,41 (Davy). P-Dampf zersetzt beim Ueberleiten erh. $HgCl_2$ in Hg und PCl_3 (Davy); beim Erwärmen von wässeriger Lsg. mit P bilden sich Quecksilberphosphid, H_3PO_4 und HCl (Boullay); aus ätherischer Lsg. fällt Hg_2Cl_2, kein Hg (Fengler, Rep. **9.** 259). PH_3 zersetzt in gelb sublimirendes, leicht in seine Bestandtheile zerfallendes Quecksilberphosphid und

stürmisch sich entwickelnde HCl; aus der wässerigen Lsg. wird gelbes $Hg_3P_2.3HgCl_2.3H_2O$ abgeschieden (Rose, P. A. 40. 75). H_3PO_2 fällt bei Ueberschuss von $HgCl_2$ nur Hg_2Cl_2, bei Ueberschuss der Säure Hg (Rose, P. A. 9. 375); H_3PO_3 fällt allmählich in der Kälte, viel rascher beim Erwärmen oder bei Zusatz von HCl oder HNO_3, aber vollständig als Hg_2Cl_2 (Rose). As gibt, mit trockenem $HgCl_2$ erh., $AsCl_3$ und Hg_2AsCl_2 (?) (Capitaine, J. Ph. 25. 549); AsH_3 fällt aus der wässerigen Lsg. braungelbes Hg_3AsCl_3 (Rose), der aus wässeriger Lsg. entstehende dunkle Niederschlag ist ausserordentlich veränderlich; aus Lsg. in Alk. oder Ae. fällt nach: $2HgCl_2 + AsH_3 = H.As(HgCl)_2 + HCl$ eine Verbindung, die als mit HgCl substituirter AsH_3 zu betrachten, beim längeren Kochen mit H_2O zersetzlich ist nach: $3[H.As(HgCl)_2] + 3H_2O = 3Hg_2O + AsCl_3 + 2AsH_3 + 3HCl$ (G. Franceschi, L'Orosi 13. 289). Sb zersetzt beim Erwärmen trockenes $HgCl_2$ in Hg neben $SbCl_3$ (Capitaine l. c.), wässerige Lsg. von $HgCl_2$ wird nicht verändert (Fischer, P. A. 9. 258). SbH_3 fällt, analog wie AsH_3, aus wässeriger oder alkoholischer Lsg. $Hg_2SbHCl_2.3H_2O$, das beim längeren Kochen nach: $3Hg_2SbHCl_2 + 3H_2O = Hg_2Cl_2 + 2Hg_2O + SbOCl + 2SbH_3 + 3HCl$ zerfällt (Franceschi, L'Orosi 13. 397). Bi fällt aus wässeriger $HgCl_2$-Lsg. langsam Hg (Fischer, P. A. 9. 258). Kohle für sich oder beim gleichzeitigen Ueberleiten von H scheidet kein Hg ab; beim Glühen von $HgCl_2$ mit feuchter Kohle oder mit Kohle und Citronenöl, mit Citronenöl allein, mit Zucker, mit Brot wird unter Entwickelung von HCl Hg abgeschieden (Nevins, Phil. Mag. 13. 431). Sn zersetzt in Hg_2Cl_2, $SnCl_2$ und $SnCl_4$ (Capitaine l. c.); $SnCl_2$ fällt aus wässeriger Lsg. anfangs Hg_2Cl_2, bei Ueberschuss Hg als schwarzes Pulver, daneben entsteht SnH_2O_3 (Vogel, Kastn. 23. 79), aus alkoholischer Lsg. fällt Hg_2Cl_2 (Winckler, Rep. 35. 123). Aetzende oder kohlensaure Alkalien geben beim Erhitzen Hg, O resp. auch CO_2, und Chloralkalien; aus wässeriger Lsg. fällen Alkalien, auch alkalische Erden im Ueberschuss gelbes HgO, bei ungenügender Menge rothbraunes Oxychlorid; über Bildung von gelbem und rothem HgO durch Fällung mit KOH vergl. bei HgO (Debray, C. r. 94. 1222); bei Gegenwart von Chloralkalien wird $HgCl_2$-Lsg. durch NaOH nicht gefällt (Voit); $NaHCO_3$ trübt die wässerige Lsg. opalisirend, hierauf fällt dunkelrothes Oxychlorid, CO_2 entweicht, die Fällung ist unvollständig (Biltz, A. P. [2] 140. 202); Fällung von Oxychlorid veranlassen neutrale Karbonate von K und Na, $2Na_2O.3CO_2$, MgO, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, auch basisches, die Borate der Alkalien (Rose, P. A. 96. 550). Zn, Cd, Ni fällen aus wässeriger Lsg. schnell und vollständig Hg, Fe fällt langsamer, Pb und Cu noch langsamer (Fischer l. c.), in HCl gelöstes Cu_2Cl_2 fällt Hg_2Cl_2 (Proust). PdH_2 fällt rasch Hg (Schiff, B. 1885. 1727). Organische Substanzen fällen im Sonnenlichte oder in der Wärme entweder Hg oder Hg_2Cl_2; so CH_2O_2 bei 50 bis 80° Hg_2Cl_2, bei anhaltendem Kochen Hg (Bonsdorff, P. A. 33. 80); $CHNaO_2$ beim kurzen Kochen Hg_2Cl_2, kein Hg (Döbereiner, A. 3. 142; Winckler, J. Ph. 6. 250); bei Gegenwart von HCl, KCl, NaCl, NH_4Cl, auch von $C_2H_4O_2$ erfolgt die Fällung nur theilweise (Rose, P. A. 106. 500); die Lsg. in wässerigem Alk., nicht die in absolutem Alk. oder Ae. scheidet im Sonnenlichte Hg_2Cl_2 ab (Boullay; Davy, Phil. Trans. 1822. 357); Oxalsäure gibt beim Erwärmen mit wässeriger Lsg. nur

sehr unvollständige, im Sonnenlichte binnen wenigen Minuten reichliche Abscheidung von Hg_2Cl_2 (Schoras, B. **1870.** 11); neutrales und saures Kaliumtartrat fällen bei gewöhnlicher T. schon im Dunkeln, reichlicher beim Erwärmen Hg_2Cl_2 (Brandes, A. **11.** 88); die in der chirurgischen Praxis verwendete, zur Vermeidung von Koagulation von Eiweiss mit Weinsäure versetzte wässerige Lsg. von $HgCl_2$ verliert in Folge Bildung von Hg_2Cl_2 nach einiger Zeit ihre antiseptische Wirkung (Dott, Pharm. Trans. [3] **1889.** 841); unter Terpentinöl bleibt $HgCl_2$ auch im Lichte unverändert (Davy l. c.), die in H_2O lösl. Spuren von ätherischen Oelen zersetzen zu Hg_2Cl_2 (Boullay), ebenso verhalten sich Zucker beim Kochen (Vogel), Gummischleim, Eibischabsud u. a. m., alkalische Leimlsg. scheidet in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch Hg ab (Bizio, B. **1876.** 1438).

Anwendung. Zum Konserviren des Holzes (Kyanisiren), zum Aetzen in Stahl, zur Darstellung von Quecksilberpräparaten; dient auch als wichtigstes Antisepticum in der Chirurgie und Geburtshülfe; als Arznei- und Desinfektionsmittel.

Quecksilberoxychloride.

Nach älteren Angaben von Roucher (A. ch. [3] **27.** 353) soll eine sehr grosse Zahl von Oxychloriden, davon mehrere in verschiedenen Modifikationen, existiren; nach Thümmel (A. P. **227.** 589) sind mit Ausnahme von $2HgCl_2.HgO$, $HgCl_2.2HgO$, $HgCl_2.3HgO$ und $HgCl_2.4HgO$ alle übrigen als Gemenge zu streichen. Ihre Bildung erfolgt durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf HgO, bei unvollständiger Fällung einer $HgCl_2$-Lsg. mit ätzenden Alkalien, deren Hydrokarbonaten oder neutralen Karbonaten, durch Zersetzung einzelner Oxychloride selbst durch kochendes H_2O, bei der Einwirkung von Cl auf HgO, von HClO auf Hg, CaCl(OCl) auf $HgCl_2$.

$2HgCl_2.HgO$ entsteht beim Kochen von $HgCl_2$-Lsg. mit HgO; bei mehr als 60° scheidet sich ein Gemenge verschiedener Oxychloride ab, die davon abgegossene Flüss. liefert bei 50 bis 40° Kryst. von $HgCl_2$ und diesem Oxychlorid, das durch seine Unlöslichkeit in absolutem Alk. von ersterem zu trennen ist (Roucher, C. r. **19.** 773); findet sich in allen mit HgO behandelten $HgCl_2$-Lsgn., wird am besten bei der Einwirkung von 1 Thl. rothem HgO auf eine Lsg. von 10 Thln. $HgCl_2$ in 60 Thln. H_2O auf dem Wasserbade erhalten (Thümmel l. c.). Dünne, monokline Nadeln, weiss mit einem Stich ins Strohgelbe (Roucher), feines, gelbes Pulver, unter dem Mikroskop kleine, farblose, polyëdrische Kryst. (Thümmel), gibt mit KOH gelbes HgO (Roucher), mit siedendem Alk., auch beim Erwärmen mit H_2O $HgCl_2.2HgO$ (Thümmel).

$HgCl_2.HgO$ ist bis jetzt nicht isolirt worden; André (A. ch. [6] 3. 116) findet die Bildungswärme bei Vereinigung der entsprechenden Menge der Bestandtheile auf trockenem Wege = 3300 cal.

$HgCl_2.2HgO$. a) Rothe Modifikation. Durch Fällung von 6 bis 10 Vol. bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. mit 1 Vol. kalt ges. Lsg. von $KHCO_3$, rasches Abfiltriren, kurzes Waschen und Trocknen des Niederschlages über H_2SO_4, dann bei 140°; das Filtr. setzt sodann rothe

Blättchen, purpurfarbene, violette oder braune Krusten ab (Millon, A. ch. [3] **18.** 372); bei Anwendung von 3 bis 4 Vol. $HgCl_2$-Lsg. und längeres Verweilen des anfangs gelben Niederschlages in der Flüss. wird derselbe besonders beim Schütteln intensiv roth, purpurfarben, violett, je nach Umständen amorph oder krystallin. (Millon l. c.); beim Zusammenbringen der Lsgn. von 1 Mol. $HgCl_2$ und 2 Mol. $NaHCO_3$ bilden sich rubinrothe Tafeln (Thümmel l. c.); gibt mit KOH gelbes HgO (Millon), mit Alkalichloriden und Karbonaten $HgCl_2.4HgO$ (Thümmel), beim Erhitzen für sich geht es in die schwarze Modifikation über (Thümmel).

b) Schwarze Modifikation. Beim Kochen von rothem HgO mit wässeriger $HgCl_2$-Lsg. (Donovan, Ann. Phil. **14.** 241, 321; Grouvelle, A. ch. **17.** 42), mit überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. (Roucher); vergl. auch Kühn (Schw. **61.** 242), Philipps (Phil. Mag. **7.** 130), beim Eintragen von HgO oder $HgCl_2.3HgO$ in heisse $HgCl_2$-Lsg. (Thümmel), bei 24stündiger Einwirkung von je 25 ccm bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. auf je 1 g rothes HgO bei gewöhnlicher T.; alkoholische $HgCl_2$-Lsg. wirkt auf rothes HgO selbst beim Kochen nur langsam ein, auf gelbes HgO leichter (Roucher); bei der Einwirkung von $Cl_2.8H_2O$ auf HgO in der Kälte neben HClO (Thanlow, J. pr. **31.** 370); durch Fällung von 3 Vol. bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. mit 1 Vol. kalt ges. Lsg. von $KHCO_3$ (Millon); aus der rothen Modifikation beim Erhitzen für sich (Thümmel). Schwarzer Niederschlag (Millon), unter dem Mikroskop schwarze, rhombische Tafeln, zerrieben ein dunkelrothes Pulver (Thümmel); durch Stehenlassen einer $HgCl_2$-Lsg. mit $C_2H_3NaO_2$ kleine, schwarze, tafelförmige, monokline Kryst., unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren; SG. bei 17° 8,670 (Volhard, A. **225.** 252); über Kryst. vergl. auch Luedecke (Z. Naturw. [4] **8.** 323). Die Bildungswärme bei Vereinigung auf trockenem Wege = 6100 cal., auf nassem Wege = 6300 cal. (André, A. ch. [6] 3. 116).

$HgCl_2.3HgO$. a) Ziegelroth, amorph. Entsteht durch Fällung von $HgCl_2$-Lsg. mit unzureichendem KOH oder NaOH und Kochen (Grouvelle l. c.); durch Fällung einer mit NaCl versetzten $HgCl_2$-Lsg. mit NaOH (Voit, A. **104.** 351); beim tropfenweisen Zusatz von ges. Na_2CO_3-Lsg. zu einem grossen Ueberschuss siedender $HgCl_2$-Lsg. (Millon). Amorpher, ziegel- bis braunrother Niederschlag (Millon).

b) Citronengelb, amorph. Entsteht beim kurzen Kochen von gelbem HgO mit bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. als wenig lebhaft citronengelbe Flocken; bei längerem Kochen entsteht hauptsächlich schwarzes $HgCl_2.2HgO$; bei längerem Stehen von gelbem HgO mit kalt ges. $HgCl_2$-Lsg.; aus 3 Mol. gelbem HgO mit 1 Mol. alkoholischer $HgCl_2$-Lsg. ohne äussere Veränderung. Gibt mit KOH gelbes HgO (Roucher).

c) Gelb, krystallin. Fällt beim Eingiessen von bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. in das gleiche Vol. kalt ges. Lsg. von $KHCO_3$ als prächtige, goldglänzende Blättchen, die in der Flüss. allmählich bräunlich wie SnS_2, mit wässeriger $HgCl_2$-Lsg. roth werden; gibt mit KOH gelbes HgO (Millon); aus frisch gefälltem, gelbem oder geschlämmtem, rothem HgO durch Einwirkung von $HgCl_2$-Lsg. als mikroskopische, blassgelbe Nadeln oder abgestumpfte, gelbe Säulen; mit H_2O erh. zerfällt es in krystallin. schwarzes $HgCl_2.2HgO$ und braunes $HgCl_2.4HgO$ (Thümmel). Die Bildungswärme auf nassem Wege = 7900 cal. (André l. c.).

$HgCl_2.4HgO$. a) Braun. kryst. Entsteht auf Zusatz von 1 Vol. bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. zu 2 bis 6 Vol. kalt ges. Lsg. von $KHCO_3$ allmählich unter Entwickelung von CO_2 als braune. krystallin. Krusten. auch beim Aufkochen des Gemisches nach längerem Stehen: beim Aufkochen der Mutterlaugen von ziegelrothem oder kryst. $HgCl_2.3HgO$. auch der Mutterlaugen der verschiedenen Modifikationen von $HgCl_2.2HgO$ (Millon): auf Zusatz von neutralem oder saurem Alkalikarbonat zu einer mit NaCl gemischten Lsg. von $HgCl_2$ entstehen braune Kryst.. beim Erwärmen erfolgt die Bildung rascher. bei mehr als 40° entsteht auch HgO (Soubeiran. J. Ph. 16. 662): bei längerem Schütteln von rothem HgO mit bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. unter Braunfärbung und Ausscheidung einer braunen. krystallin. Masse binnen 24 Stunden (Roucher): beim Schütteln von 6 Thln. rothem HgO mit der Lsg. von 1 Thl. $HgCl_2$ (Thümmel). Dunkelbraune, gelb durchscheinende, wasserfreie, rhombische Blättchen (Millon), braune, rothbraune bis bronzefarbene. sechsseitige Blättchen (Thümmel), die durch kaltes und kochendes H_2O. auch kaltes K_2CO_3 nicht zersetzt werden, durch kochendes K_2CO_3, auch kaltes KOH in Pseudomorphosen von rothem HgO übergehen (Millon): gibt mit KOH gelbes HgO (Thümmel), durch Lösen von $HgCl_2.2HgO$ und $HgCl_2.3HgO$ in siedendem H_2O, Abfiltriren vom Ungelösten und Abkühlen bilden sich dem SnS_2 ähnliche Blättchen, die mit KOH gelbes HgO geben (Millon).

b) Braun, amorph. Entseht aus den amorphen $HgCl_2.2HgO$ und $HgCl_2.3HgO$ durch Zersetzen mit siedendem H_2O als amorpher, unlösl. Rückstand (Millon); durch Fällen von 1 Thl. $HgCl_2$-Lsg. mit 30 bis 35 Thln. Alkalikarbonat (Thümmel), gibt mit KOH gelbes HgO (Millon, Thümmel); beim Erhitzen im trockenen Zustande geben alle Oxychloride ein Gemenge von $HgCl_2$ und Hg_2Cl_2; Alk. und Ae. nehmen aus ihnen in der Kälte, H_2O beim Erwärmen HgO-haltiges $HgCl_2$ auf (Thümmel).

c) Schwarz, kryst. Bildet sich beim Verreiben von 25 bis 30 g rothem HgO mit 15 bis 20 ccm kalter, bei 15° ges. $HgCl_2$-Lsg. unter öfterer Erneuerung derselben, wobei das HgO flockig, gelb, olivenfarbig, zuletzt matt schwarz wird (Roucher). Sehr kleine, schwarze, undurchsichtige Kryst., die erst bei 110 bis 114° wasserfrei sind, von kaltem H_2O kaum, von heissem nach längerer Einwirkung unter Abscheidung von rothem HgO ganz zersetzt werden; KOH scheidet rothes HgO ab (Roucher). Die Bildungswärme bei Vereinigung auf trockenem Wege 9400 cal., auf nassem 9860 cal. (André l. c.).

Verbindungen des $HgCl_2$ mit Chloriden und anderen Salzen.

Mit HCl. $HgCl_2$ löst sich bei 23,3° in 2 Mol. HCl vom SG. 1,158 unter Wärmeentwickelung zu einer Flüss. vom SG. 2,412; erstarrt beim Abkühlen um einige Grade zur festen, perlglänzenden, aus Nadeln bestehenden Masse, die bei Handwärme schmilzt, schon bei gewöhnlicher T. HCl und H_2O unter Zurücklassung von $HgCl_2$ entlässt (Davy, Phil. Trans. 1822. 361); die Kryst. sind $HgCl_2.HCl$ (Boullay, A. ch. 34. 243). In höherer T. lösen sich $2HgCl_2$ auf 1HCl (Boullay; vergl.

Tabelle über Löslichkeit in HCl bei $HgCl_2$). Nach Ditte (A. ch. [5] **22.** 551) existiren folgende Chlorhydrate:

$HgCl_2.2HCl.7H_2O$ entsteht durch Sättigen einer Lsg. von $HgCl_2$ in HCl mit HCl-Gas bei —10° als weisse, glänzende Kryst., die unter —5° getrocknet werden können, S. —2°; die Bildungswärme bei +9° für 1 Aeq. = 1000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 231);

$3HgCl_2.4HCl.14H_2O$ entsteht durch Sättigen bei +5°; kurze, farblose, wenig über 0° zersetzliche Prismen;

$2HgCl_2.HCl.6H_2O$ entsteht durch Zusatz von so viel $HgCl_2$, dass bei +15° Ausscheidung von Kryst. erfolgt; grosse, lange, durchsichtige Prismen, die an der Luft zersetzlich, undurchsichtig werden; S. etwas über 51°:

$4HgCl_2.2HCl.9H_2O$ durch Sättigen der Lsg. von $HgCl_2$ mit HCl zwischen +15 und 40°; lange, seideglänzende Prismen;

$3HgCl_2.HCl.5H_2O$ durch Sättigung von $HgCl_2$-Lsg. mit HCl zwischen 80 und 90°; feine, asbestartige Nadeln.

$3HgCl_2.2PCl_5$ bildet sich beim Erhitzen von Hg, Hg_2Cl_2 oder $HgCl_2$ im PCl_5-Dampf; bei 200 bis 220° erfolgt die Vereinigung theilweise, es sublimiren schöne weisse, perlglänzende, leicht schmelzbare und flüchtige Nadeln. In höherer T. theilweise zersetzlich, raucht an der Luft, zersetzt sich leicht mit H_2O unter Auflösung (Baudrimont, A. ch. [4] **2.** 45).

$2HgCl_2.KCl.2H_2O$ wird durch Schütteln einer auf 50 bis 60° erw., ges., wässerigen Lsg. von KCl mit $HgCl_2$ und Abkühlen als aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende asbestähnliche Masse erhalten (Bonsdorff, P. A. **17.** 122); durch Verdunsten einer im Verhältniss der Formel gemischten Lsg. der beiden Salze (Rammelsberg, P. A. **90.** 33); auch durch Neutralisation der siedenden HCl-Lsg. von $HgCl_2$ mit KOH (Boullay). Rhombische Säulen, die nur beim Glühen im offenen Gefässe alles $HgCl_2$ abgeben; sehr llösl. in warmem H_2O, wlösl. in Alk. (Bonsdorff l. c.).

$HgCl_2.KCl.H_2O$. Durch Abkühlen einer bei 30° mit überschüssigem $HgCl_2$ ges. Lsg. von KCl kryst. zuerst das vorige, beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge dieses Salz in plattgedrückten, sternförmig gruppirten Säulen und Nadeln; llösl. in H_2O, wlösl. in Alk. (Bonsdorff, P. A. **19.** 336; vergl. auch Boullay, A. ch. **34.** 344). Die Bildungswärme für $HgCl_2$ + KCl kryst. ist 2400 cal., für $HgCl_2$ + KCl gelöst bei 14° 430 cal.; die Lösungswärme —9500 cal.; die Bildungswärme für $HgCl_2$ + KCl + H_2O kryst. 4200 cal., die Lösungswärme —11200 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 201).

$HgCl_2.2KCl.H_2O$ fällt aus mit überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. gemischter Lsg. von KCl auf Zusatz von Alk. in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln (Liebig, Schw. **49.** 252); durch Verdunsten der Lsg. des vorigen nach Zusatz der äquivalenten Menge von KCl (Bonsdorff, P. A. **17.** 123); durch Verdunsten von $HgCl_2$-Lsg. mit überschüssigem KCl (Rammelsberg l. c.). Farblose, rhombische Kryst., llösl. in H_2O, wlösl. in Alk. (Bonsdorff l. c.). Die Bildungswärme für (Hg,Cl^2,H^2Cl^2Aq) = 61780 cal., $(HgCl^2,K^2Cl^2,H^2O)$ = 6130 cal., $(HgCl^2,K^2Cl^2Aq)$ = —1380 cal., die Lösungswärme —16390 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 376); bei der Bildung aus $HgCl_2$ + 2KCl für kryst. Salz ist dieselbe 3800 cal., für gelöstes Salz bei 14° 780 cal.; die Lösungswärme desselben bei 14° —15000 cal., die

Bildungswärme aus $HgCl_2 + 2KCl + H_2O$ für kryst. Salz 5400 cal., die Lösungswärme bei 14° —16600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201).

Für die nicht näher beschriebenen folgenden Doppelsalze findet Berthelot (l. c.) die Bildungswärme für $3HgCl_2.4KCl$ kryst. 8600 cal., für gelöstes bei 14° 1600 cal., die Lösungswärme —33600 cal.; die Bildungswärme für $3HgCl_2.4KCl.3H_2O$ kryst. 13800 cal., die Lösungswärme —39200 cal.

$HgCl_2.2NaCl$ entsteht durch Fällung der gemischten Lsg. der beiden Salze mit Alk. als seideglänzende Nadeln (Liebig, Schw. 49. 2. 252); aus der Lsg. des H_2O-haltigen Salzes durch Zusatz von NaCl und Verdunsten als lange, durchsichtige Nadeln; sehr llösl. in H_2O, zerfliesslich, zerfällt mit H_2O in NaCl und wasserhaltiges Salz (Voit, A. 104. 354). Mit einer Lsg. dieses Salzes, oder derjenigen der beiden Komponenten imprägnirte Verbandstoffe sind gegen die von organischen Substanzen ausgeübte Reduktionswirkung in hohem Grade gesichert, bewahren ihren Gehalt ungeändert zum Unterschiede von mit $HgCl_2$ allein imprägnirten (vergl. Haupt, Ph. C. 29. 457); durch das Doppelsalz werden auch bei Gegenwart von Eiweisskörpern selbst Bacillensporen in kurzer Zeit getödtet (Lübbert und Schneider, Cbl. f. Bakt. 3. 349); es äussert die bei äusserlicher wie innerlicher Anwendung oft wahrnehmbaren schädlichen Wirkungen des $HgCl_2$ nicht; in 5%iger Lsg. hebt es die Fäulniss des Fleisches auf, koagulirt zum Unterschiede von $HgCl_2$ Albumin, Blut, Milch nicht (Tarozzi, Bollet. farm. 28. 61).

$HgCl_2.NaCl.1,5H_2O$ entsteht durch Schütteln von ges. NaCl-Lsg. mit festem $HgCl_2$ und Verdunsten der damit ges. Lsg. (Bonsdorff l. c.); eine Lsg. von gleichen Theilen $HgCl_2$ und NaCl gibt beim langsamen Verdunsten zuerst. Kryst. von NaCl, dann lange Nadeln des Doppelsalzes (Schindler, Rep. 36. 240); durch Eintragen von NaCl in mit $HgCl_2$ ges. Lsg. von NaCl tritt Erstarrung zum dicken Brei von langen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ein, die durch Umkrystallisiren aus Alk. zu reinigen sind (Voit l. c.). Unregelmässige sechsseitige, zu Büscheln vereinigte, luftbeständige Nadeln (Bonsdorff), schöne spiessige Kryst. (Voit), S. bei 100°, verliert beim Schmelzen das H_2O und etwas $HgCl_2$, in höherer T. unter Kochen; beim Glühen hinterbleibt NaCl (Bonsdorff, Voit); lösl. in 0,33 Thln. H_2O von 15° (Schindler), sehr llösl. in Alk. (Voit), wird durch Ae. der wässerigen Lsg. entzogen (Lassaigne, A. ch. 64. 104).

$HgCl_2 + LiCl$. Es ist eine Verbindung in luftbeständigen Nadeln, ausserdem eine zerfliessliche bekannt (Bonsdorff).

$HgCl_2.2NH_4Cl.H_2O$. Durch Abdampfen und Abkühlen einer Lsg. von gleichen Theilen $HgCl_2$ und NH_4Cl kryst. zuerst NH_4Cl, dann ein Gemisch von diesem und dem Doppelsalz, das durch Auslesen zu trennen, durch Umkrystallisiren zu reinigen ist (Soubeiran, J. Ph. 12. 184, 238); auch bei Ueberschuss von NH_4Cl entsteht kein Salz mit mehr als $2NH_4Cl$ (Hirzel, Ph. Z. 1853. 3); kann aus übersättigter Lsg. nicht durch Zusatz von NH_4Cl, wohl aber von $HgCl_2$ zum Auskrystallisiren gebracht werden (Thomson und Bloxam, Soc. 41. 379). Beim Verdunsten der Lsg. an der Luft oder im Vakuum besonders schöne Kryst., wasserhelle, lange, rhombische Säulen, auch Nadeln (Soubeiran l. c.); isomorph mit dem entsprechenden K-Salz; Messungen siehe bei

Rammelsberg (P. A. 90. 34); luftbeständig, wird bei 40° undurchsichtig, verliert bei 100° das Krystallwasser; beim Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation zersetzlich, lösl. in 0,66 Thln. H_2O von 10°, in beliebiger Menge von 100°, gibt mit wenig H_2S einen weissen, mit mehr H_2S einen schwarzen Niederschlag, mit KOH, NaOH weissen, unschmelzbaren Präcipitat, wird durch HCl, H_2SO_4, HNO_3 nicht zersetzt (Soubeiran l. c.). Die Lsg. von $HgCl_2$ in überschüssigem NH_4Cl war das Sal Alembroth der Alchemisten.

$HgCl_2.NH_4Cl$ entsteht durch Sublimation eines Gemisches der beiden Salze (Davy); durch Krystallisatien der gemischten Lsg. derselben wird dieses oder das folgende Doppelsalz erhalten (Kane, A. ch. 72. 215); kryst. in Rhomboëdern, schmilzt leicht, erstarrt zur grauweissen, schwach perlglänzenden Masse, ist schwerer flüchtig als jeder der beiden Bestandtheile (Davy, Phil. Trans. 1822. 382).

$HgCl_2.NH_4Cl.H_2O$ wird wie das vorige dargestellt; lange, seideglänzende Nadeln (Kane); mit dem entsprechenden K-Salz isomorph (Mitscherlich, J. pr. 19. 453).

$3HgCl_2.2NH_4Cl.4H_2O$ entsteht aus dem folgenden Salze auf Zusatz von viel HCl, $3HgCl_2$ und $2NH_4Cl$ (Holmes, Ch. N. 5. 351).

$9HgCl_2.2NH_4Cl$ bildet sich beim Erkalten einer Lsg. von 25 Thln. $HgCl_2$ und 1 Thl. NH_4Cl in heisser HCl (Holmes l. c.).

$3HgCl_2.2(NH_4)_2SO_3$ fällt aus der Lsg. der beiden Salze in perlmutterglänzenden Blättchen, besonders beim Eingiessen von heiss ges. $HgCl_2$-Lsg. in die des Sulfites; beim Kochen mit H_2O unter Entwickelung von SO_2 und Abscheidung von Hg_2Cl_2 zersetzlich (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 95).

$2HgCl_2.NH_4NO_3$ entsteht beim Abdampfen einer Lsg. von $NHg_2Cl.NH_4Cl$ in HNO_3 in weissen, silberglänzenden Blättchen. In H_2O unlösl., wird damit milchig; KOH entwickelt beim Kochen nur wenig NH_3, Ae. entzieht viel $HgCl_2$ (Kosmann, A. ch. [3] 27. 240).

$5HgCl_2.CaCl_2.8H_2O$. Durch Lösen von $HgCl_2$ in ges., wässeriger Lsg. von $CaCl_2$ in der Kälte und Verdunsten der schweren, öligen Flüss. scheidet sich zuerst dieses, weiterhin das folgende Salz ab; bei nicht vollständiger Sättigung der $CaCl_2$-Lsg. mit $HgCl_2$ entstehen grosse, undurchsichtige, glänzende, ziemlich luftbeständige Kryst., die durch H_2O unter Entzug des $CaCl_2$ weiss werden; in warmem H_2O lösl., daraus kryst. zuerst $HgCl_2$, dann ein zerfliessliches Salz (Bonsdorff l. c.).

$2HgCl_2.CaCl_2.6H_2O$ bildet sich beim Verdunsten der Lsg. bei 30° in grossen, rhombischen Tafeln, auch plattgedrückten, sechsseitigen Säulen; an der Luft zerfliesslich, verwittert über H_2SO_4 (Bonsdorff).

$HgCl_2$ und $SrCl_2$ bilden ein luftbeständiges, in H_2O llösl., in Nadeln kryst. Doppelsalz (Bonsdorff).

$2HgCl_2.BaCl_2.2H_2O$ wird aus kalt ges. $BaCl_2$-Lsg. beim Schütteln mit festem $HgCl_2$ erhalten, zuerst kryst. $HgCl_2$, dann das Doppelsalz in strahlig vereinigten Nadeln, Blättchen oder schiefen, rhombischen Säulen; in trockener Luft verwittert es, ist sonst luftbeständig (Bonsdorff).

$3HgCl_2.MgCl_2.5H_2O$, rhombische Blätter, bei langsamem Verdunsten grosse Säulen, ist luftbeständig, auch bei 60 bis 70° unveränderlich, in H_2O unzersetzt lösl. (Bonsdorff).

$HgCl_2.MgCl_2.6H_2O$ kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in höchst zerfliesslichen, rhombischen Säulen (Bonsdorff).

$HgCl_2 + ZnCl_2$. Aus der gemischten Lsg. kryst. zuerst $HgCl_2$, dann sehr zerfliessliche Nadeln und Tafeln des Doppelsalzes (Bonsdorff).

$HgCl_2 + CuCl_2$ fällt aus der Lsg. von $HgCl_2$ in wässeriger $CuCl_2$-Lsg. nach dem zuerst kryst. $HgCl_2$ in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln (Bonsdorff).

$3HgCl_2.CuCl_2.6KCl.2H_2O$ entsteht auf Zusatz von $CuCl_2$-Lsg. zur Lsg. von $HgCl_2.KCl.H_2O$ oder $HgCl_2.2KCl.H_2O$ und Krystallisation; rhombisch (Nordenskjöld bei Bonsdorff, P. A. 33. 81), glasglänzend, smaragd- bis grasgrün, schmilzt in der Wärme, wird dabei gelbbraun, verliert H_2O, dann $HgCl_2$. An trockener Luft haltbar, an feuchter zerfliesslich unter Zersetzung, in heissem H_2O unverändert lösl., zerfällt bei raschem Abkühlen in $HgCl_2.KCl$ und $CuCl_2$ (Bonsdorff l. c.).

Mercurochlorat $Hg_2(ClO_3)_2$. Durch Lösen von frisch gefälltem Hg_2O in wässeriger Lsg. von $HClO_3$ und Verdunsten über H_2SO_4 kryst. schöne, fast zolllange, rhombische Prismen, die an der Luft schnell Glanz und Durchsichtigkeit verlieren, bei 250° unter Entwickelung von O in rothes HgO und $HgCl_2$ übergehen; bei 295° kann letzteres verflüchtigt werden, bei schnellem Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung und Entwickelung von freiem Cl ein. Explodirt mit brennbaren Substanzen; in H_2O, Alk. llösl., die an der Luft veränderten Kryst. unter Hinterlassung eines weissen, beim Kochen schwarz werdenden Rückstandes (Wächter, J. pr. 30. 321).

Mercurichlorat $2HgO.Cl_2O_5.H_2O$ entsteht durch Lösen von HgO in mässig erw. Lsg. von $HClO_3$ und Krystallisation (Vauquelin, A. ch. 95. 103); durch Lösen von rothem HgO in kalter $HClO_3$-Lsg. (Wächter l. c.); von gelbem HgO in kalter $HClO_3$-Lsg. und Verdunsten über H_2SO_4, die von den Kryst. abgegossene Mutterlauge erstarrt zur Gallerte (Topsoë, A. W. 66. 2. Abth. 38); beim Erhitzen von HgO mit oft erneuertem Cl-Wasser neben Oxychlorid und $HgCl_2$ (Braamcamp und Siqueira, A. ch. 54. 117). Kleine Nadeln (Vauquelin), kleine, anscheinend quadratische Octaëder (Wächter), rhombisch, mit dem Bromat isomorph, Messungen bei Topsoë (l. c.), SG. ungefähr 5,15. Beim Aufbewahren unter Bildung von Cl_2O (?) zersetzlich (Topsoë), zerfällt beim Erhitzen in Hg, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ und O (Vauquelin), zersetzt sich wie das Hg_2O-Salz, gibt auch H_2O (Wächter). Verpufft auf glühenden Kohlen nicht, entzündet Sb_2S_3 beim Vermengen, ist mit H_2SO_4 übergossen zerfliesslich (Braamcamp und Siqueira), wird durch H_2O in HgO und ein lösl., saures Salz zersetzt (Wächter, Topsoë); gibt mit NaCl und wenig H_2O zusammengerieben $HgCl_2.2HgO$, die überstehende Flüss. reagirt neutral (Wächter).

Mercuroperchlorat $Hg_2(ClO_4)_2.6H_2O$ bildet sich aus Hg_2O und wässeriger $HClO_4$, gibt beim Abdampfen kleine Büschel von luftbeständigen Nadeln, die auf glühenden Kohlen verpuffen. Die wässerige Lsg. wird durch NH_3 schwarz gefällt (Serullas, A. ch. 46. 306), sehr zerfliesslich, gibt sein H_2O weder bei 100°, noch im Vakuum ab (Roscoë, A. 121. 356).

Mercuriperchlorat. Die Lsg. von HgO in wässeriger $HClO_4$ gibt nach starker Konzentration wasserhelle, gerade Säulen, auch Tafeln; sehr

zerfliesslich; die Lsg. wird durch NH_3 weiss, durch KOH gelbroth gefällt, Alk. fällt einen weissen Niederschlag, der sich zu rothem HgO umsetzt (Serullas l. c.).

Quecksilber und Brom.

Quecksilberbromür.

Hg_2Br_2; MG. 559,02; 100 Thle. enthalten 71,48 Hg, 28,52 Br.

Bildung. Bei längerem Erhitzen von Hg und HBr auf 100° oder sehr langem Stehen derselben bei gewöhnlicher T. neben H (Berthelot, A. ch. [3] 46. 492). Bei der Sublimation von $HgBr_2$ mit Hg (Löwig, Mag. Pharm. 33. 7). Durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit Br, Br-Wasser, alkoholischem Br (Stromann, B. 1887. 2818), mit Bromiden (Balard).

Eigenschaften. Durch Sublimation eine faserige Masse (Löwig); lange, in der Wärme gelbe, nach dem Erkalten weisse Nadeln (Henry, J. Ph. 15. 56); mit Br-Wasser dargestellt kleine Krystallflitter, durch Lösen derselben in heisser Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ und Abkühlen in rein weissen, perlmutterglänzenden, tetragonalen Blättchen (Stromann l. c.); mit lösl. Bromiden gefällt weisses Pulver (Balard), gelbweisse Flocken (Henry l. c.). SG. 7,037 (Karsten), S. 340 bis 350° (Stromann), in schwacher Glühhitze unzersetzt flüchtig (Löwig). D. 10,14 (Mitscherlich, P. A. 9. 387; 16. 41). Geschmack- und geruchlos. Die Bildungswärme für $(Hg^2,Br^2) = 68290$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376); für 1 Aeq. = 39200 cal. (Berthelot l. c.); für $(Hg^2O,H^2Br^2$-Gas$) = 77570$ cal., für $(Hg^2N^2O^6Aq,K^2Br^2Aq) = 31940$ cal. (Thomsen l. c.). Weniger lichtempfindlich als Hg_2J_2; am Sonnenlichte jedoch theilweise zersetzlich. H_2SO_4 konz. löst beim Erwärmen vollständig unter Entwickelung von SO_2 (Stromann); NH_3 färbt grau, beim Erhitzen gibt das Gemenge Hg, Hg_2Br_2, $HgBr_2$ und NH_3 (Rammelsberg, P. A. 55. 248); NH_4Cl und NH_4Br zerlegen in kochender Lsg. in Hg und $HgBr_2$ (Löwig); $(NH_4)_2SO_4$ und $NH_4.NO_3$ verändern es nicht (Wittstein); $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4-Succinat lösen beim Kochen (Wittstein); HNO_3 vom SG. 1,42 löst erst bei längerem Erhitzen (Stromann); P zersetzt beim Erhitzen in Hg-Phosphid und PBr_3 (Löwig); KOH scheidet Hg_2O ab (Löwig, Stromann); $Hg_2(NO_3)_2$ löst es beim Kochen und lässt es unverändert wieder auskrystallisiren.

Quecksilberbromid.

$HgBr_2$; MG. 359,22; 100 Thle. enthalten 55,62 Hg, 44,38 Br.

Bildung. Bei der Vereinigung der beiden Elemente bei gewöhnlicher T. unter Wärmeentwickelung (Balard); bei der Ei[illegible] von Br auf unter H_2O befindliches Hg und Aufkochen. — [illegible]

und wässerigem HBr (Löwig). — Durch Sublimation von $HgSO_4$ mit KBr (Löwig); so bereitet enthält es Hg_2Br_2 (Henry l. c.). — Durch Einwirkung von Br auf wenig HNO_3 enthaltende Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ vom SG. 1,197 scheidet es sich in gelblichen, blätterigen Kryst. ab (Sievers, B. **21**. 647); beim Verdunsten einer alkoholischen Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ und Br (Hjortdahl, Z. Kryst. **3**. 302). — Durch Umsetzung der wässerigen Lsgn. von $Hg(NO_3)_2$ und KBr und Umkrystallisiren des $HgBr_2$ aus Alk. (Löwig).

Eigenschaften. Kryst. aus wässeriger Lsg. in zarten, silberglänzenden Blättchen, aus alkoholischer Lsg. in weissen Nadeln (Löwig). Rhombische Prismen, mit $HgCl_2$ isomorph (Handl, A. W. **37**. 2. Abth. 386), rhombische Pyramiden (Hjortdahl l. c.), aus siedender Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ kryst., mit HNO_3-haltigem, dann reinem H_2O gewaschen, anscheinend tetragonale Blättchen (Sievers l. c.). SG. 5,9202 (Karsten), 5,7461 bei 18°, 5,7298 bei 16° (Clarke, nach Versuchen von Beamer, Sill. [3] **16**. 401). Schmilzt in höherer T. und sublimirt (Balard, Löwig). D. 12,16 (Mitscherlich). Die Bildungswärme für (Hg,Br^2) = 50550 cal., für (Hg^2Br^2,Br^2) = 32810 cal., für (HgO,H^2Br^2Gas) = 71350 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 376); für (Hg,Br^2) = 40500 cal. (Nernst, O. **2**. 23), für 1 Aeq. aus HgO gefällt + 2HBr = $HgBr_2$ gelöst bei 12° 27400 cal., $HgBr_2$ fest = 30800 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29**. 231); die Verdrängungswärme bei Bildung aus HgJ_2 und Br_2 = 7300 cal. (Berthelot, C. r. **86**. 628, 787, 859, 920; **87**. 575, 667). Ueber elektrisches Leitungsvermögen vergl. Grotrian (P. A. [2] **18**. 177). Lösl. in 94 Thln. H_2O von 9° (Lassaigne, J. ch. méd. **12**. 177), in 4 bis 5 Thln. von 100°, beim Abkühlen kryst. die Hauptmenge des Salzes, die wässerige Lsg. röthet Lackmus (v. Bonsdorff, P. A. **17**. 265; **19**. 336), llösl. in Alk., noch leichter in Ae. (Balard), in kaltem Benzol wlösl., in warmem löslicher (Franchimont, R. **1**. 55). Im Sonnenlichte scheidet die wässerige Lsg. Hg_2Br_2 ab (Löwig); HClO entwickelt Cl und Br, es entstehen $HgCl_2$ und $Hg(BrO_3)_2$ (Balard), NaClO fällt ein Oxychlorid (Rammelsberg, P. A. **55**. 79); wird durch J mit oder ohne H_2O nicht zersetzt (Gramp, B. **1874**. 1723), H_2SO_4 konz. entwickelt beim Erwärmen Br (Balard), zersetzt es nicht (Rose); HNO_3 zersetzt beim Erwärmen (Balard), P, As, Sb entziehen in höherer T. das Br (Löwig), Cu, in HBr gelöstes Cu_2Br_2, Hg scheiden Hg_2Br_2 ab (Löwig).

Quecksilberoxybromid $HgBr_2.3HgO$. a) Gelbes. Entsteht beim Kochen von $HgBr_2$-Lsg. mit HgO und Krystallisation des Filtr. (Löwig); durch partielle Fällung von $HgBr_2$ mit KOH und Aufkochen. Gelbe, spiessige Kryst., durch Fällung citronengelbes Krystallmehl, beim gelinden Erhitzen in HgO, $HgBr_2$, Hg_2Br_2 und O zersetzlich. Kochendes KOH gibt reines HgO; unlösl. in kaltem, wlösl. in heissem H_2O, llösl. in Alk. (Löwig).

b) Braunes. Bildet sich beim Fällen von $HgBr_2$-Lsg. mit Na_2CO_3. Dunkelbraunes Pulver, das beim Erhitzen in $HgBr_2$, Hg und O zerfällt. Kochendes KOH verändert es nicht; HNO_3 entzieht HgO; unlösl. in Alk. (Rammelsberg l. c.).

Bei der Vereinigung von $HgBr_2$ und 1, 2, 3, 4HgO werden 3320, 4400, 6320, 7800 cal. pro 1 Aeq. entwickelt (André, A. ch. [6] **3**. 123).

Verbindungen des $HgBr_2$ mit Bromiden. Mit HBr. Wässerige HBr vom SG. 1,18 nimmt bei 40° 1 Mol. $HgBr_2$ auf 1 Mol. HBr auf, gibt damit eine dickliche Flüss., die beim Verdünnen mit H_2O die Hälfte $HgBr_2$ ausfallen lässt, indess $HgBr_2.2HBr$ gelöst bleibt (Löwig). Bei der Einwirkung von 1 Aeq. festem $HgBr_2$ auf 2 Aeq. HBr werden 3000 cal., auf 4 HBr 3000 cal., von 1 Aeq. gelöstem $HgBr_2$ auf 2 HBr 3400 cal., auf 4 HBr 5400 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231). HgBr vereinigt sich in der Kälte auch mit 1 Mol. HCl auf 1 Mol. $HgBr_2$, in der Wärme mit 1 Mol. HCl auf 2 Mol. $HgBr_2$; mit HJ in der Wärme zu gleichen Mol. (Löwig).

$HgBr_2.KBr$ entsteht durch Sättigen einer kalten, mässig konz. Lsg. von KBr mit $HgBr_2$ und Krystallisiren als gelbe, wasserfreie Octaëder, die in höherer T. schmelzen, dann unter Sublimation von $HgBr_2$ und Zurücklassung von KBr zerfallen. Durch viel H_2O wird die Hälfte $HgBr_2$ abgeschieden (Löwig). SG. 4,412 bei 17,2°, 4,419 bei 24,5°, 4,3996 bei 20,5° (Clarke, nach Versuchen von Beamer, Sill. [3] 16. 401). Die Bildungswärme für kryst. Doppelsalz 3100 cal., für gelöstes 2750 cal. bei 8°; die Lösungswärme —8900 cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 201).

$HgBr_2.KBr.H_2O$ wird wie voriges erhalten; luftbeständige, plattgedrückte, rhombische Säulen (Bonsdorff l. c.), SG. 3,865 bei 20 bis 24° (Clarke l. c.). Die Bildungswärme für kryst. Doppelsalz 6400 cal., die Lösungswärme —12200 cal. (Berthelot l. c.).

$HgBr_2.2KBr$ entsteht aus KBr-Lsg. und dem vorigen als luftbeständige Säulen (Bonsdorff). Bildungswärme aus $(Hg,Br^2,K^2Br^2Aq) = 52190$ cal., aus $(HgBr^2,K^2Br^2) = 1230$ cal., aus $(HgBr^2,K^2Br^2Aq) = 1640$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), bei der Bildung in Lsg. = 5000 cal. bei 8° (Berthelot l. c.). Da bei Vereinigung von $HgBr_2$ und 4KBr in Lsg. 8200 cal., von $HgBr_2$ und 8KBr 9600 cal. entwickelt werden (Berthelot l. c.), so scheinen solche KBr-reichere Doppelsalze in Lsg. zu existiren.

$HgBr_2 + NaBr$ kryst. in Nadeln, auch ziemlich grossen, rhombischen, an feuchter Luft zerfliesslichen Säulen (Bonsdorff).

$HgBr_2 + NH_4Br$ wird durch Lösen von $HgBr_2$ in NH_4Br erhalten; Alkalikarbonate fällen aus der Lsg. $NHg_2Br.NH_4Br$ (Löwig).

$HgBr_2 + CaBr_2$. Mit $HgBr_2$ ges. $CaBr_2$-Lsg. gibt zuerst luftbeständige, glänzende Octaëder und Tetraëder, die sich mit wenig H_2O zersetzen, beim Erwärmen damit sich lösen und unverändert krystallisiren, ausserdem selbst in trockener Luft sehr zerfliessliche Säulen und Nadeln (Bonsdorff).

$2HgBr_2.SrBr_2$. Durch Lösen von $3HgBr_2$ in $SrBr_2$-Lsg. bei 50° und Abkühlen kryst. zuerst $HgBr_2$, dann kleine Kryst. dieses Doppelsalzes, die beim Lösen in H_2O wieder $HgBr_2$ abscheiden und beim Krystallisiren das folgende Doppelsalz geben (Löwig).

$HgBr_2.SrBr_2$ ist in jedem Verhältnisse ohne Zersetzung in H_2O lösl. (Löwig).

$HgBr_2 + BaBr_2$, stark glänzende, an feuchter Luft zerfliessliche Säulen (Bonsdorff).

$2HgBr_2.MgBr_2$ fällt aus der Lsg. von $HgBr_2$ in $MgBr_2$-Lsg. als luftbeständige, dünne, breite Blätter (Bonsdorff).

$HgBr_2.MgBr_2$ kryst. aus der Mutterlauge des vorigen in sehr zerfliesslichen Kryst. (Bonsdorff).

$HgBr_2 + ZnBr_2$, in trockener Luft beständige, an feuchter zerfliessliche Säulen und Tafeln (Bonsdorff).

Mercurihypobromit $Hg(OBr)_2$ entsteht bei der Darstellung von $HgBr_2$ aus $Hg(NO_3)_2$ mit Br als Nebenprodukt nach: $2Hg(NO_3)_2 + 2Br_2 + 2H_2O = HgBr_2 + Hg(OBr)_2 + 4HNO_3$ als in H_2O, auch Alk. lösl. Nadeln, schmilzt in höherer T., ist ohne Zersetzung flüchtig, lösl. in HBr, wird mit KOH, NaOH pomeranzengelb, mit NH_3 gelb (Sievers, B. **21.** 647).

Mercurobromat. **$Hg_2(BrO_3)_2$**, neutrales Salz, fällt aus $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. durch $HBrO_3$ und lösl. Bromate als weisses Pulver, kryst. aus der Lsg. in $HBrO_3$ in weissen Blättchen, verpufft beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg, geht durch H_2O, besonders heisses, in das basische Salz über, ist in HCl llösl. unter Bildung von $HgCl_2$, in HNO_3 wlösl. (Löwig; Rammelsberg, P. A. 55. 79).

$2Hg_2O.Br_2O_5$, basisches Salz, fällt durch Zersetzung des vorigen mit heissem H_2O als citronengelbes, körniges Pulver aus, verpufft beim Erhitzen unter Bildung von HgO und Br, wird am Lichte grau. Wenig HNO_3 entzieht HgO unter Bildung des neutralen, in mehr HNO_3 lösl. Salzes (Rammelsberg l. c.).

Mercuribromat. **$Hg(BrO_3)_2.2H_2O$**, neutrales Salz, entsteht durch Einwirkung von wässeriger $HBrO_3$ auf frisch gefälltes HgO, auch beim Abdampfen der Mutterlauge des folgenden Salzes als weisses, nur wlösl. Pulver: kryst. aus siedendem H_2O in kleinen Säulen, die bei 130 bis 140° unter Zischen in Hg_2Br_2, $HgBr_2$, HgO, Hg, Br und O zerfallen; lösl. in 650 Thln. kaltem H_2O, 64 Thln. von 100°, in HCl unter Zersetzung llösl., in HNO_3 wlösl. (Rammelsberg l. c.).

$2HgO.Br_2O_5.H_2O$, basisches Salz, entsteht beim Digeriren von überschüssigem HgO mit $HBrO_3$-Lsg. und Krystallisation des Filtr., auch auf Zusatz von $KBrO_3$ zur heissen, möglichst neutralen Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ und langsames Erkalten als kleine, dünne, glänzende Blättchen, auch dickere, tafelförmige, rhombische Kryst.; Messungen derselben ausgeführt. SG. 5,815. Wird durch kaltes H_2O sehr langsam unter Bildung eines basischeren, gelben Salzes, von kochendem H_2O rasch unter Abscheidung von rothem HgO zersetzt, in verd. Säuren llösl. (Topsoë, A. W. 66. 2. Abth. 2).

Quecksilber und Jod.

Quecksilberjodür.

Hg_2J_2; MG. 652,68; 100 Thle. enthalten 61,22 Hg, 38,78 J.

Bildung. Beim Zusammenreiben der beiden Elemente in entsprechender Menge, am besten unter Befeuchten mit Alk. (Berthemot, J. Ph. **17.** 456); bei Anwendung selbst von weniger als 1J auf 1Hg, von

nur 100 Thln. J auf 200 Thle. Hg (Mialhe, N. J. Ph. 4. 36) bildet sich durch heissen Alk. lösl. HgJ_2 (Soubeiran, J. Ph. 27. 744), etwas Hg bleibt unverbunden. Unter kaltem H_2O verrieben, vereinigen sich die Elemente langsam, in der Wärme schnell zum braunrothen, durch Reiben mit Alk. bald gelbgrün werdenden Pulver; ohne H_2O tritt starke Erhitzung, Bildung einer braunrothen Schlacke ein, die unter Alk. zum gelbgrünen Pulver zu verreiben ist (Silber, N. Br. Arch. 28. 62); auf diesem Wege ist das Produkt von nicht konstanter Zusammensetzung (Riegel, J. Ph. 11. 396). Beim Erhitzen eines Ballons, dessen Boden mit Hg bedeckt ist und in welchem ein Röhrchen mit J aufgehängt ist; das zwischen den Kryst. von Hg_2J_2 vorhandene Hg kann mit verd. HNO_3 entfernt werden; noch besser durch Erhitzen der entsprechenden Mengen von Hg und J in einer Retorte bis höchstens 250°, wobei Hg_2J_2 in Kryst. in den oberen Theil der Retorte sublimirt (Yvon, C. r. 76. 1607); kann nach François (J. Ph. chim. [5] 29. 67) auch auf nassem Wege kryst. erhalten werden durch Erhitzen einer alkoholischen Lsg. von Anilin mit Hg_2J_2, Abkühlen derselben, wobei sich $(C_6H_5.NH_2)_2HgJ_2$ abscheidet, und Zusatz von Ae. zur abfiltr. Mutterlauge; die besten Verhältnisse sind 150 Hg_2J_2, 100 $C_6H_5.NH_2$ und 200 Alk. von 90%; nach mehrtägigem Stehen wird abfiltr. und mit 350 ccm Ae. versetzt; die Kryst. von Hg_2J_2 sind mit kaltem, dann mit heissem Alk., zuletzt mit Ae. zu waschen; sie sublimiren ohne Hinterlassung eines C-haltigen Rückstandes; ihre Bildung beruht auf der Wirkung des im Ae. enthaltenen Aldehydes, und kann deshalb zu ihrer Darstellung auch HgJ_2 benutzt werden. Durch Zusammenreiben der beiden Elemente dargestelltes Hg_2J_2 wird durch Ausziehen des Hg_2J_2 mit NaCl-Lsg. aus der Reaktionsmasse rein erhalten (Williams, Pharm. J. Trans. [3] 3. 1015). Durch Zusammenreiben von HgJ_2 mit Hg unter Zusatz von etwas Alk. (Berthemot l. c.); nach Rieckher (N. J. Pharm. 27. 20) die beste Methode. Durch Zersetzung von Hg_2Cl_2, $Hg_2(NO_3)_2$, auch $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ mit HJ oder besser mit KJ. Beim Zusammenreiben gleicher Mol. Hg_2Cl_2 und KJ in wässeriger Lsg. wird reines Hg_2J_2 erhalten; etwa überschüssiges Hg_2Cl_2 bleibt dem Produkte beigemengt, überschüssiges KJ scheidet metallisches Hg ab (Inglis, Phil. Mag. 8. 17; auch François l. c.). Bei Anwendung einer freie HNO_3 enthaltenden Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ enthält der Niederschlag gewöhnlich HgJ_2; Ueberschuss von KJ zersetzt Hg_2J_2 zum Theil in lösl. HgJ_2 und Hg; ein kleiner Ueberschuss ist jedoch erforderlich, da der Niederschlag sonst nicht grün, sondern gelb gefärbt ist (Inglis l. c.; Henry, J. Ph. 13. 410; Berthemot l. c.; Boullay, A. ch. 34. 345). Beim Erhitzen von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit überschüssigem J zum Sieden und Abgiessen der Lsg. bildet sich kryst. Hg_2J_2, bei Zusatz einer mässig konz., alkoholischen J-Lsg. zu ges. Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ rein gelbes, flockiges Hg_2J_2 (Stromann, B. 1887. 2818); das reinste Hg_2J_2 wird erhalten bei Einhaltung der Verhältnisse von 10 Thln. in 400 Thln. H_2O und 4 Thln. HNO_3 gelöstem $Hg_2(NO_3)_2$ und 6 Thln. in 40 Thln. H_2O gelöstem KJ (Soetje, D.-Amer. Apoth. Z.; auch Z. österr. Ap.-Ver. 42. 554). Kalte Lsg. von $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ gibt mit KJ reines Hg_2J_2, in kaltem H_2O ist jedoch das Acetat wlösl., in heissem zum Theil zersetzlich unter Bildung von $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und Abscheidung von Hg, weshalb am besten kryst. Acetat mit KJ-Lsg. verrieben wird; das

[illegible] erhaltene Hg_2J_2 ist anfangs grünschwarz, zuletzt grüngelb, enthält [illegible] etwas unzersetztes Hg_2O-Acetat, das durch kaltes H_2O nicht [illegible] zu entfernen ist, durch heisses H_2O in Hg und HgO-Acetat [illegible] wird (Boullay; Berthemot). Durch Lösen von 30 Thln. [illegible] in der Lsg. von 60 Thln. $Na_4P_2O_7$ in 300 Thln. warmem H_2O und Fällen mit 30 Thln. in H_2O gelöstem KJ wird reines, zuerst braungrünes, dann Cr_2O_3-grünes, zuletzt gelbgrünes Hg_2J_2 erhalten ([illegible] Pharm. J. Trans. [3] 3. 823).

Eigenschaften. Nach Inglis grünes, nach Boullay dunkelgrünes, nach Berthemot gelbgrünes Pulver; nach Yvon (l. c.) orthorhombische, gelbe Kryst. von ziemlicher Grösse. Die an der Luft sich [illegible] färbenden Kryst. sind tetragonal, zeigen starke positive Doppelbrechung (Descloizeaux, C. r. 84. 1418), gelbe, diamantglänzende, durchscheinende, tetragonale Blättchen, durch Fällung ein rein gelber, flockiger Niederschlag. Durch KJ wird derselbe grün, beim Erwärmen schwarz in Folge Bildung von metallischem Hg, daher auch die früher allgemein irrigerweise gemachte Annahme, Hg_2J_2 sei wirklich grün (Stromann l. c.). SG. 7.6445 (Karsten), 7.75 (Boullay). Beim Erwärmen bis 70° werden die gelben Kryst. roth, bis 220° granatroth, beim Abkühlen wieder gelb (Yvon); der Wechsel der einzelnen Farben erfolgt ganz allmählich; für Dunkelgelb, Orange und Granatroth sind keine bestimmten Tn. nachweisbar, beim Abkühlen treten die Farben in umgekehrter Reihenfolge auf (Stromann l. c.). Sublimation beginnt bei [illegible] (Yvon), bei [illegible] bis 120° (Stromann), erweicht bei 220°, schmilzt bei 290°, Sied. bei 310°; bei raschem Erhitzen tritt Zerfall in Hg und einen [illegible] Körper ein (Yvon). Zersetzung tritt beim [illegible] ein (Stromann); bei der Sublimation erfolgt Spaltung in Hg und [illegible] (Lab[illegible] 4. [illegible]). Die Bildungswärme für [illegible] = [illegible] cal., für [illegible] = [illegible] cal., für [illegible] = 4251 cal. Thomsen, Thermochem. Unters. 3. [illegible] Ueber [illegible] 17 [illegible] In H_2O sehr [illegible] 1884 [illegible]

[illegible]

ist bei gewöhnlicher T. ohne Wirkung (Riegel l. c.), zersetzt beim Erhitzen nach: $Hg_2J_2 + 2H_2SO_4 = HgJ_2.HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (Souville, J. Ph. **26.** 474); NH_3 zersetzt unter Hinterlassung eines grauen Rückstandes (Wittstein, Rep. **63.** 322), es färbt in der Kälte grün, beim Erhitzen schwarz unter Bildung von Jodiden, der schwarze Rückstand ist in HCl unter Hinterlassung von metallischem Hg lösl. (Stromann). HNO_3 zerlegt in HgJ_2 und $Hg(NO_3)_2$, die beim Erkalten als Doppelsalz krystallisiren (Schlesinger, Rep. **85.** 74). Alkalien wirken wie NH_3 (Stromann).

Quecksilberjodid.

HgJ_2; MG. 452,88; 100 Thle. enthalten 44,12 Hg, 55,88 J.

Vorkommen. Natürlich als Coccinit.

Bildung. Beim Zusammenreiben von Hg und J in entsprechenden Verhältnissen, am besten mit etwas Alk.; bei Anwendung von zu viel Alk. oder zu grossen Substanzmengen tritt Erhitzung bis zur Verflüchtigung des J ein (Berthemot, J. Ph. **17.** 456). Die Verbindung erfolgt nicht vollständig, das Produkt enthält Hg_2J_2 und freies J (Mohr, A. P. [2] **55.** 29); auf 100 g Hg sollen 1000 g Alk. und J in Portionen von 10 g bis zur bleibenden Färbung des Alk. zugesetzt werden (Dublanc, J. Ph. [3] **15.** 64). Aus Hg und konz. Lsg. von HJO_3 neben $Hg(JO_3)_2$ (Ditte, A. ch. [4] **21.** 28). Hg_2O, auch $Hg_2(NO_3)_2$, reagirt mit J nach: $Hg_2O + J_2 = HgJ_2 + HgO$, $HgO + J_2 = HgJ_2 + O$ (Vauquelin); beim Kochen von HgO und J bilden sich HgJ_2 und $Hg(JO_3)_2$ (Rammelsberg, P. A. **48.** 182); ebenso verhält sich $Hg(NO_3)_2$ (Vauquelin). Hg_2Cl_2 und J geben beim Verreiben mit H_2O HgJ_2 und $HgCl_2$; Hg_2J_2, $Hg_2J_2.2HgJ_2$, $Hg(CN)_2$ reagiren ebenso; Hg_2J_2 gibt beim Erwärmen mit AsJ_3 HgJ_2 und As; Hg_2J_2 und verd. HNO_3 geben HgJ_2 und $Hg(NO_3)_2$ (Soubeiran, J. Ph. **27.** 744). Bildet sich aus HgO-Salzen durch Fällung mit HJ, KJ oder FeJ_2 und Waschen des Niederschlages mit H_2O (Boullay); statt $HgCl_2$ empfiehlt sich wegen seiner grösseren Löslichkeit in H_2O ein Gemenge von 4 Thln. $HgCl_2$ und 2 Thln. NH_4Cl, das mit 5 Thln. KJ zu fällen ist (Williams, Pharm. J. Trans. [3] **3.** 1015). Durch Fällung aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg. und Umkrystallisiren aus einer solchen Lsg. wird es gut kryst. erhalten (Sievers, B. **21.** 647); bei unpassendem Verhältnisse von HgO-Salz und Jodid bleibt HgJ_2 als in beiden lösl. gelöst (Boullay).

Eigenschaften. Dimorph, je nach der T. roth oder gelb.

a) Rothes HgJ_2. Das durch direkte Vereinigung der Elemente oder durch Fällung entstehende scharlachrothe Pulver kryst. aus mässig verd. KJ-Lsg. (Boullay; Mitscherlich, P. A. **28.** 117), aus ZnJ_2-Lsg. (Inglis, Phil. Mag. **8.** 17), aus siedender konz. HCl, die beträchtliche Mengen mit gelbgrüner Farbe löst, beim langsamen Erkalten in prächtig rothen, diamantglänzenden Kryst. von grünlichem Reflexe und seltener Grösse (Köhler, B. **1879.** 608), besonders schön aus heisser HNO_3 (Schlesinger, Rep. **25.** 74), aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg. (Preuss; Sievert l. c.), aus siedendem Alk. beim Ueberleeren in ein ganz trockenes

Gefäss (Selmi, Instit. **1844**. Nr. 534). Bei niederer T. schmelzende oder siedende Substanzen, mit Ausnahme von CS_2, geben rothe Kryst., bei höherer T. schmelzende oder siedende, z. B. S, geben gelbe Kryst. (Selmi, Cimento **1**. 183). Tetragonal (Mitscherlich l. c.; Behrens bei Köhler l. c.). SG. 5,91 (Schiff, A. **111**. 371), 6,2009 (Karsten), 6,231 bei 10 bis 12° (Clarke, Sill. [3] **16**. 401), 6,250 (Filhol), 6,297 bei 0°, 6,276 bei 126° (Rodwell und Elder, Proc. R. Soc. **28**. 284), 6,320 (Boullay). Schmilzt bei 253 bis 254° (Köhler l. c.), die ältere Angabe 238,1° (Warington, Phil. Mag. **21**. 192) ist unrichtig; schmilzt zur blutrothen (Köhler), dunkelbernsteingelben (Warington) Flüss., die zur gelben Krystallmasse erstarrt, beim Abkühlen plötzlich und ruckweise lebhaft roth wird; beim völligen Erkalten etwa gelb gebliebene Kryst. werden durch Berührung, beim Erschüttern des Papiers, auf dem sie liegen, sofort roth (Mitscherlich). Dabei wird Wärme frei (Weber, P. A. **100**. 127; Rodwell und Elder l. c.), für 1 Mol. gelbes HgJ_2 beim Uebergang in rothes 3000 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29**. 239). Ohne Zersetzung flüchtig, sublimirt als gelbes HgJ_2, bei sehr vorsichtigem Erhitzen auch in rothen, quadratischen Octaëdern (Warington l. c.; Hayes, Sill. **16**. 174). Nach Wyrouboff (Bl. [3] **9**. 291) sublimiren rothes und gelbes HgJ_2 beim Erwärmen auf Tn., die unter der Umwandlungs-T. liegen, d. i. 130° für Atm.-Druck, 75° im Vakuum, ohne ihren Zustand zu ändern; die Dämpfe der beiden Modifikationen haben ungleiches SG., beim Sublimiren in einem senkrecht stehenden Rohre kondensirt sich rothes HgJ_2 im unteren Theile des Rohres, gelbes HgJ_2 im oberen Theile; die durch Sublimation erhaltenen Kryst. des gelben HgJ sind mehrere Tage beständig; vergl. dagegen Berthelot (C. r. **117**. 827), der die Existenz von dampfförmigem, rothem HgJ_2 bestreitet; vergl. auch bei gelbem HgJ_2 (Frankenheim l. c.). Die Bildungswärme für $(Hg,J^2) = 34310$ cal., für $(Hg^2J^2,J^2) = 20180$ cal., für $(HgO,H^2J^2$ Gas$) = 84070$ cal., für $(HgCl^2Aq,K^2J^2Aq) = 26750$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 376); für Hg (flüss.) $+ J_2$ (fest) $=$ HgJ_2 (roth) 34000 cal., für $(HgO + 2HJ)$ für 1 Aeq. rothes HgJ_2 bei 15° 46400 cal. (Berthelot l. c.). Brechungsexponent für die Lsg. in KJ bei SG. 2,77 und 18° für die Linie A 1,628, B 1,637, C 1,641, D 1,654, E 1,673, F 1,693 (Liveing, P. A. [2] Beibl. **4**. 610). Sehr wlösl. in H_2O, 1 Thl. in 150 Thln. kaltem H_2O (Wurtz, Dict. **2**. 547): 1000 ccm H_2O von 17,5° lösen 0,0403 HgJ_2, nach Zusatz von 10% Alk. von 90° die doppelte Menge (Bourgoin, A. ch. [6] **3**. 429); die Lsg. scheidet Kryst., wahrscheinlich von HgO, ab (Saladin, J. Ch. méd. **7**. 530). Lösl. in vielen Säuren, besonders HCl und HJ, fast unlösl. in verd. HNO_3, reichlich lösl. in heisser, konz. HNO_3, lösl. in KCl-Lsg., in NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ (Wittstein), $NH_4.NO_3$ (Brett), $(NH_4)_2CO_3$, bernsteinsaurem Ammonium (Wittstein); aus der Lsg. von 1 Thl. HgJ_2 in 10 Thln. KCl kryst. es gelb, wird aber bald roth (Boullay, A. ch. **34**. 364); die Lsg. in NH_4Cl wird durch Zusatz von H_2O gefällt (Böttger). Lösl. in Jodidlsgn., in Lsgn. von $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$. Lösl. in heissem Alk., wlösl. in Ae., lösl. in heissem CS_2; in kochendem Essigsäureanhydrid ist so viel lösl., dass kleine Kryst. entstehen (Rosenfeld, B. **1880**. 1475); lösl. in 340 Thln. Glycerin (Farley, Mon. scient. [3] **9**. 685); in kaltem Benzol wlösl., reichlicher lösl. in heissem (Franchimont, R. **1**. 55).

Besitzt antiseptische Wirkung; zur Verhinderung der Fäulniss von 1 l Bouillon sind 0,025 HgJ_2 erforderlich (Miquel, Mon. scient. [3] **14**. 170); die Wirkung ist schwächer als die von $HgCl_2$ und Phenol, vermag aber in Verdünnungen von 1 : 30000 die Entwickelung und Vermehrung gewisser Mikroorganismen zu verhindern (von Leer, Cbl. f. mediz. Wissensch. **25**. 974).

b) Gelbes HgJ_2. Bildung. Beim Schmelzen und Erstarren von rothem HgJ_2, beim Sublimiren desselben, auch schon in T. weit unter dem S. (Mitscherlich), bei ca. 150° (Oppenheim; Wurtz, Dict. 1872. **2**. 346); schon bei 126° tritt Gelbfärbung, kurz vor dem Schmelzen braunrothe Färbung ein, das geschmolzene, in der Farbe dem Br ähnlich, erstarrt rothbraun, wird dann gelb, bei 126° wieder scharlachroth, während dieser Umwandlung weisen hörbare, krachende Geräusche auf intramolekulare Bewegungen hin, es wird dabei Wärme absorbirt (Rodwell und Elder l. c.); während bis 126° die Ausdehnung regelmässig ist, erfolgt beim Uebergang der rothen Modifikation in die gelbe auch ohne T.-Steigerung plötzliche Zunahme des Vol., von da ab ist die Ausdehnung wieder regelmässig, aber grösser als vor der Aenderung des Molekularzustandes, bis zum S., bei dem starke Volumen-Vergrösserung eintritt (Rodwell und Elder l. c.). Beim Fällen der alkoholischen Lsg. des rothen HgJ_2 mit H_2O, auch der HgO-Salze mit KJ entsteht anfänglich gelbes, alsbald in rothes übergehendes HgJ_2 (Warington l. c.); die alkoholische Lsg. bildet beim Eingiessen in H_2O eine durch Neutralsalze und Säuren sich klärende, gelbe Emulsion (Selmi, Instit. **1844**. Nr. 534), scheidet nach einigen Stunden gelbe, rhombische Tafeln ab (Schiff, A. **111**. 371); beim Eingiessen in angesäuertes H_2O ist die Fällung um so röthlicher, je wärmer, um so gelber, je kälter das H_2O ist (Selmi l. c.); ein Tropfen H_2O oder H_2SO_4 in die alkoholische Lsg. gebracht, veranlasst Abscheidung von gelbem, HCl oder Essigsäure von rothem, HNO_3 von beiden zugleich (Selmi l. c.); nach längerem Stehen wird die alkoholische Lsg. durch H_2O roth gefällt (Reynoso, C. r. **39**. 696), wird selbst nach 15 Monaten noch gelb gefällt (Schiff l. c.); durch Druck geht gelbes in rothes HgJ_2 über (Spring, B. **1882**. 595). Kryst. rhombisch, auch rhombische Blättchen (Schiff, Jörgensen), ist doppelbrechend (Schiff); die Kryst. sind bei gewöhnlicher T. beständig, gehen aber durch geringfügige Ursachen in rothe über und bilden Pseudomorphosen (Hayes l. c.), bleiben mehrere Tage, nach dem Abkühlen selbst bei Berührung mit fremden Körpern gelb, nehmen sodann von selbst wieder die rothe Farbe an; der Dampf der gelben und rothen Kryst. ist verschieden (Frankenheim, J. pr. **16**. 4); die Umwandlung ist unter dem Mikroskop beobachtet ruckweise, erscheint durch eine einer Seitenkante oder einer Diagonale des Blättchens parallele Linie begrenzt (Warington l. c.). Vergl. über Existenz von rothem und gelbem HgJ_2 in Dampfform oben bei rothem HgJ_2 (Wyrouboff l. c. und Berthelot l. c.). SG. des gelben bei 126° 6,225, des erstarrten bei 200° 6,179, des flüss. 5,286 (Rodwell und Elder); der Sied. zwischen 339 und 359° (Carnelley und Williams, Soc. **33**. 281). D. 15,6 bis 16,2 (Mitscherlich l. c.), 15,89 bei 17,6°, 14,90 bei 15,4°, 14,82 bei 16°, berechnet 15,712 (Troost, C. r. **95**. 135). Die Bildungswärme aus Hg (flüss.) + J_2 (fest) = HgJ_2 (gelb) = 34000 cal., aus HgO + 2HJ = 43400 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29**.

231). Das Leitungsvermögen des geschmolzenen HgJ_2 für den Strom ist gleich dem von $HgCl_2$ (Clark, Ch. N. **51**. 261).

Durch Erhitzen von HgJ_2 über die T., bei der vollständige Verflüchtigung erfolgt, tritt Dissociation unter Freiwerden von dampfförmigem J ein, die an der Peripherie des Kolbens sich zeigende violette Farbe verschwindet in der kälteren Mitte (Deville, C. r. **62**. 1157); die Menge des freien J nimmt mit steigender T. zu, bei 665°, dem Sied. des Se, und 750 mm beträgt die Dissociationsspannung ca. 150 mm, somit ist der fünfte Theil der vorhandenen Mol. HgJ_2 dissociirt (Troost, C. r. **98**. 807). Au-Blech wird bei der Dissociations-T. im HgJ_2-Dampfe gebleicht und zerreiblich (Debray, C. r. **66**. 1339). Bei der Elektrolyse entsteht Hg_2J_2; das freiwerdende J ist jedoch schwer nachweisbar, da sowohl Hg_2J_2, wie J im geschmolzenen HgJ_2 lösl. sind (Clark, Phil. Mag. [5] **20**. 37). Cl zersetzt in H_2O suspendirtes HgJ_2 in $HgCl_2$ und JCl_3 (Filhol); $Ca(OCl)Cl$ löst beim Erwärmen, beim beginnenden Sieden scheidet sich $Ca(JO_4)_2$ ab, $HgCl_2$ bleibt gelöst (Rammelsberg, P. A. **48**. 182); HJ löst unter Bildung von Verbindungen (vergl. unten); $Na_2S_2O_3$ löst es leicht, beim Erwärmen wird Zinnober, frei von HgJ_2, abgeschieden (Field, Soc. [2] **1**. 28), in der Lsg. kann ein Salz $HgJ_2 . (Na_2S_2O_3)_2$ analog dem entsprechenden Cyanid angenommen werden (Eder und Ulm, M. **3**. 197). P gibt in alkoholischer Lsg. einen gelblichen Niederschlag nach: $8HgJ_2 + 6P = 4PJ(HgJ)_2 + 2PJ_2$; derselbe zerfällt beim Erhitzen nach: $2PJ(HgJ)_2 = 2HgJ_2 + Hg_2J_2 + P_2$, mit dem im Alk. enthaltenen H_2O weiterhin unter Bildung von H_3PO_4, H_3PO_3, HJ und C_2H_5J (Venturoli, L'Orosi **13**. 295); Sb und Bi zersetzen beim Kochen mit H_2O theilweise unter Bildung ihrer Jodide (Berthemot, J. Ph. **14**. 610); Sn bildet zum Theil Zinnamalgam, zum Theil SnJ_2 (Berthemot l. c.); $SnCl_2$ entzieht zuerst J bis zur Bildung von Hg_4J_6 und Hg_2J_2, zuletzt von Hg (Labouré). K entzieht beim Zusammenreiben unter Feuererscheinung alles J (Rammelsberg l. c.), fixe Alkalien scheiden HgO, bei stärkerer Verdünnung auch Oxyjodid ab neben in Lsg. bleibenden Doppeljodiden (Rammelsberg l. c.), Alkalikarbonate wirken ebenso; MgO, $MgCO_3$, $Al_2(OH)_6$ wirken beim Kochen nicht ein (Berthemot, J. Ph. **14**. 186); Zn bildet Zinkamalgam und ZnJ_2 (Berthemot l. c.), Cd ein Doppeljodid, Pb gibt Hg_2J_2 und PbJ_2, Cu zuerst Hg_2J_2, weiterhin Hg neben Cu_2J_2, Ag gibt Hg_2J_2 und AgJ, Fe anfangs Hg_2J_2, später besonders beim Erwärmen Hg neben FeJ_2 (Berthemot l. c.).

Quecksilberoxyjodid $HgJ_2 . 3HgO$ entsteht beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten; beim Erhitzen von HgJ_2 mit verd. KOH-Lsg., gewöhnlich neben freiem HgO als gelbbraunes Pulver, das sich bei 120° getrocknet mit NH_3 nach: $HgJ_2 . 3HgO + 2NH_3 = 2NHg_2J + 3H_2O$ umsetzt (Rammelsberg, P. A. **48**. 182; Weyl, P. A. **131**. 524).

Verbindungen des HgJ_2.

$HgJ_2 . HgCl_2$ oder **HgJCl**. Beim Lösen von HgJ_2 in siedender wässeriger Lsg. von $HgCl_2$ (Liebig, Schw. **49**. 252; Boullay, A. ch. **34**. 340; Larrocque, N. J. Ph. **4**. 15) bildet sich nur wenig HgJCl

(Köhler, B. 1879. 1187), reichlich dagegen beim Erhitzen der beiden Salze im geschlossenen Rohre auf 140 bis 160°, bis kein unverändertes HgJ_2 mehr sichtbar ist, als grossblätterige, citronengelbe Krystallmasse, die nach 12 Stunden vollkommen roth wird. Die rothe Modifikation kryst. in tetragonalen Prismen, die gelbe ist rhombisch (Behrens bei Köhler l. c.), die von Groth (B. 1869. 574) angenommene Isodimorphie der Hg-Halogene damit bestätigt. Wird beim Erhitzen auf 125° citronengelb, schmilzt bei 153° zur goldgelben Flüss. vom Erstarrungspunkt 146°, beginnt unter 315° zu sublimiren. Sied. 315°. Die erstarrte Masse bleibt mehrere Tage gelb, sodann beginnt von einzelnen Punkten aus Rothfärbung, die rasch fortschreitet. In heissem H_2O sehr wlösl., zum Theil unter Zersetzung; in heissem Alk. ziemlich lösl.; in physiologischer Beziehung dem $HgCl_2$ sehr nahestehend. Cl zersetzt in $HgCl_2$ und JCl_3, HCl verändert es nicht, ist in H_2S und SO_2 unzersetzt sublimirbar; die Lsg. in HCl wird durch H_2S zeisiggelb, wahrscheinlich als ClHg.S.HgJ gefällt; NH_3 wird unter Bildung eines grauen Pulvers verschluckt (Köhler l. c.).

$HgJ_2.2HgCl_2$ bildet sich beim Kochen von Hg_2Cl_2 mit J und H_2O, bis keine J-Dämpfe mehr entweichen, und Erkalten der Flüss. als kleine, gelbe, in einigen Tagen roth werdende Kryst. (Selmi, Instit. 1844. Nr. 523; Riegel, J. Ph. 11. 396). Aus wässeriger oder alkoholischer J-Lsg. scheiden sich nach Zusatz von $HgCl_2$-Lsg. bis zur Entfärbung und Abdampfen der Flüss. weisse, seideglänzende, federartig vereinigte Nadeln von J-haltigem $HgCl_2$ ab, bei J-Ueberschuss sind sie röthlich gefärbt durch HgJ_2, das durch H_2O abgetrennt werden kann (Lassaigne, A. ch. 63. 106).

$HgJ_2 + AgCl$. Beim Mischen äquivalenter Mengen der beiden Körper verschwindet die Farbe des HgJ_2 bald, macht einer gelben Platz; die Verbindung ist wahrscheinlich $HgJ_2.2AgCl$ (Carey Lea, Sill. [3] 7. 34). Dieselbe scheint auch auf Zusatz von wenig $AgNO_3$ zu Nessler'schem Reagens zu entstehen (Orme, Ch. N. 30. 205).

$HgJ_2 + HJ$. Konz. HJ löst beim Erwärmen äquimolekulare Mengen von HgJ_2, von dem beim Verdünnen mit H_2O die Hälfte ausfällt, die Lsgn. enthalten sonach $HgJ_2.HJ$ und $HgJ_2.2HJ$. Beim Abkühlen der heissen unverd. Lsg. kryst. zuerst HgJ_2, dann gelbe, durchsichtige Nadeln, die in warmer, trockener Luft in rothes HgJ_2 übergehen, auch durch H_2O unter Entzug von HJ zersetzt werden (Boullay, A. ch. 34. 340). Die Wärmeentwickelung beim Zusammenkommen von HgJ_2 (fest) mit 4HJ ist bei $10° = 5600$ cal., mit $8HJ = 5800$ cal. (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231). Die Lsg. von HgJ_2 in mässig konz. HJ wird durch H_2S nicht gefällt (Kekulé, Spl. 2. 101).

$HgJ.KJ.1,5H_2O$. Bildung. Durch Sättigen von heisser, verd. KJ-Lsg. mit HgJ_2, Trennen von dem beim Erkalten zuerst kryst., überschüssigen HgJ_2 und weitere Krystallisation (Boullay l. c.), auch durch Lösen von HgJ_2 in kalter KJ-Lsg. und Krystallisation über H_2SO_4 (Bonsdorff, P. A. 17. 265). Beim Sättigen von KOH-Lsg. mit HgJ_2 neben sich ausscheidendem HgO; aus der Lsg. kryst. zuerst HgJ_2, dann das Doppelsalz (Berthemot, J. Ph. 14. 186). Durch Kochen von HgO oder Hg_2O mit KJ-Lsg. neben frei werdendem KOH, bei Hg_2O auch neben metallischem Hg, bei überschüssigem Hg_2O von metallischem Hg und Hg_2J_2 (Berthemot l. c.). Beim Abdampfen der Lsg. von

$HgCl_2$ in KJ und Ausziehen mit Alk. unter Zurücklassung von KCl (Bonsdorff l. c.). Durch Schütteln einer alkoholischen Lsg. von J in KJ mit Hg: überschüssiges J wird als Hg_2J_2 abgeschieden (Jörgensen. J. pr. [2] 2. 357).

Eigenschaften. Lange, gelbe Säulen, getrocknet etwas grünlich, giebt beim Erhitzen etwas H_2O ab, schmilzt weiterhin zur rothen Flüss., entlässt das HgJ_2 (Boullay l. c.); nach schwächerem Erhitzen ist es eine gelbe, ölige Flüss., die zur grüngelben, strahligen Masse erstarrt, nach stärkerem Erhitzen braun, körnig erstarrt, erst bei noch stärkerem Erhitzen dunkelbraun wird und HgJ_2 abgibt (Brandes und Böhm. N. Br. Arch. 23. 175). SG. 4,289 bei 23,5°, 4,254 bei 22° (Clarke. Sill. [3] 16. 401). Bildungswärme aus HgJ_2 (roth) + KJ = 2300 cal., aus HgJ_2 (gelb) + KJ = 5300 cal., für wasserfreies Salz aus HgJ_2 (roth) + KJ = 2100 cal., aus HgJ_2 (gelb) + KJ = 5100 cal. (Berthelot. A. ch. [5] 29. 291). Lösl. ohne Zersetzung in starkem Alk., auch Ae. (Boullay, Berthemot); die beiden Lsgn. lassen sich mischen, ohne einen Niederschlag zu geben, aus Lsgn. in 70%igem oder verdünnterem Alk. kryst. HgJ_2 aus (Brandes und Böhm). H_2O zersetzt unter Abscheidung von ungefähr der Hälfte des HgJ_2 und Bildung von $HgJ_2.2KJ$ (Boullay); in trockener Luft unveränderlich, wird das feste Salz in mit Wasserdampf ges. Luft feucht (Brandes und Böhm). Cl zersetzt es, schliesslich unter Bildung von KCl, verd. Säuren scheiden HgJ_2 vollständig ab (Boullay). Beim Erhitzen mit Cu oder Fe dest. das Hg ganz ab (Boullay). Konz. $C_2H_4O_2$ löst das Doppelsalz, jeden einzelnen Bestandtheil dagegen nicht; H_2O fällt aus dieser Lsg. HgJ_2 (Berthemot).

$HgJ_2.2KJ$ ist in der Lsg. von $HgJ_2.KJ$ in H_2O enthalten: diese gibt beim Abdampfen eine gelbliche Masse, die mit H_2O KJ abscheidet, das sich beim Schütteln wieder löst (Boullay l. c.); die wässerige Lsg. gibt Nadeln von $HgJ_2.KJ$ und Würfel von KJ, ist somit nur eine Lsg. des ersteren in KJ (Souville, J. Ph. 26. 475; Labouré, N. J. Ph. 4. 330). Aus einer übersättigten Lsg. von HgJ_2 in KJ scheidet HgJ_2, nicht KJ, kryst. Salz, wohl $HgJ_2.KJ$, ab (Thomson und Bloxam. Soc. 41. 379). Konz. Lsg. hat SG. 2,8; durch Herabsetzen desselben durch Verdünnen mit H_2O, so dass ein Körper, dessen SG. bestimmt werden soll, eben darin schwebt, kann dasselbe direkt aus der Verdünnung gefunden werden (Joly, P. A. [2] Beibl. 11. 1). Bildungswärme für $(Hg,J^2,K^2J^2Aq) = 37760$ cal., für $(HgJ^2,K^2J^2) = 3040$ cal. für (HgJ^2,K^2J^2Aq) 3450 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376).

$HgJ_2 + NaJ$. Ges. Lsg. von HgJ_2 in NaJ gibt beim Verdunsten über H_2SO_4 grosse, schwefelgelbe, rhombische, an der Luft zerfliessliche Säulen (Bonsdorff, P. A. 17. 266). Durch Lösen von $3HgJ_2$ in heisser Lsg von 2NaJ und Abkühlen scheidet sich HgJ_2 ab; die bleibende Lsg. gibt eine gelbe Masse, aus der durch Reiben, Abkühlen, Behandeln mit H_2O HgJ_2 abgeschieden wird; das Filtr. davon liefert lange, sehr zerfliessliche Nadeln (Boullay l. c.); auch das durch Kochen von HgJ_2 mit wässeriger oder alkoholischer Lsg. von NaOH oder mit Na_2CO_3-Lsg., ebenso das durch Kochen von HgO, Hg_2O mit NaJ-Lsg. dargestellte Doppelsalz ist nicht krystallisirbar, sehr zerfliesslich (Berthemot l. c.).

$HgJ_2.NH_4J.H_2O$. Beim Erwärmen lösen sich $3HgJ_2$ in $2NH_4J$,

beim Abkühlen scheidet sich HgJ_2 als solches ab, die Mutterlauge gibt luftbeständige, gelbe Nadeln des Doppelsalzes. Wird im Vakuum unter Verlust von H_2O orangegelb, schmilzt in mässig hoher T., entwickelt unter Aufkochen H_2O, wird dabei dicklich, dunkelroth, erstarrt zu Kryst. des wasserfreien Doppelsalzes, das allmählich die Farbe von HgJ_2 annimmt; in höherer T. zum Theil unzersetzt sublimirbar. H_2O zersetzt unter Abscheidung von HgJ_2, in Lsg. bleibt weniger als $1 HgJ_2$ auf $2 NH_4J$; die Lsg. gibt wieder Kryst. des ursprünglichen Doppelsalzes, die Mutterlauge enthält NH_4J (Boullay, A. ch. **34**. 345). Für das Salz $HgJ_2 . 2NH_4J$ fanden Deville und Troost (Instit. **1866**. 210) die D. 6,49 bei 350° und 6,38 bei 440°.

$HgJ_2 + CaJ_2$. In der Wärme mit HgJ_2 ges. CaJ_2-Lsg. scheidet beim Abkühlen einen Theil HgJ_2 ab; das Filtr. davon gibt beim Verdunsten Kryst., aus denen H_2O HgJ_2 abscheidet, und eine zur gelben Masse eintrocknende Lsg. (Boullay l. c.); beim Kochen von HgJ_2 mit CaO und Alk. entstehen gelbliche Nadeln (Berthemot l. c.).

$HgJ_2 + SrJ_2$ entsteht durch Sättigen der wässerigen Lsg. von SrJ_2 mit HgJ_2 in der Wärme, Abfiltriren des beim Abkühlen sich ausscheidenden HgJ_2 und Verdunsten in gelblichen, in H_2O lösl. Kryst. (Boullay); auch durch Kochen von HgJ_2 mit SrO-Lsg. (Berthemot).

$HgJ_2 + BaJ_2$ wird wie das vorige erhalten; möglicherweise existiren zwei Salze (Boullay).

$HgJ_2 + MgJ_2$, wie die vorigen zu erhalten; grüngelbe Nadeln, wahrscheinlich $2 HgJ_2 . MgJ_2$, aus denen H_2O HgJ_2 abscheidet und in Lsg. bleibendes $HgJ_2 . MgJ_2$ bildet (Boullay).

$HgJ_2 + ZnJ_2$, gelbe, sehr zerfliessliche, rhombische Kryst. (Bonsdorff); 1 Mol. ZnJ_2-Lsg. nimmt in der Wärme nahezu 2 Mol. HgJ_2 auf, von denen ein Theil beim Abkühlen, mehr noch durch H_2O-Zusatz abgeschieden wird (Boullay).

$3HgJ_2 . CdJ_2$. In heisser CdJ_2-Lsg. gelöstes HgJ_2 kryst. zuerst als solches aus, dann folgen goldfarbene, in Alk. lösl. Blättchen des Doppelsalzes (Clarke und Kebler, Am. **5**. 235); durch Reiben von Cd-Feilspähnen mit feuchtem HgJ_2 bilden sich kleine gelbweisse, sehr llösl. Blättchen (Berthemot, J. Ph. **14**. 613).

$HgJ_2 . Cu_2J_2$ entsteht durch Fällung der Lsg. von $HgJ_2 . 2KJ$ mit $CuSO_4$ und SO_2 als rother Niederschlag, der bei 70° schwarz, beim Abkühlen wieder roth wird; ein Gemenge von HgJ_2 mit wenig Cu_2J_2 verhält sich ebenso (Meusel, B. **3**. 123); entsteht auch aus heisser Lsg. des Hg-Doppelsalzes mit $CuSO_4$ allein; kalte Lsg. von KJ entzieht langsam, siedende rasch das HgJ_2 unter Zurücklassung von Cu_2J_2 (Caventou und Wilm, Bl. [2] **13**. 194, 220). Der wie vorstehend erhaltene Niederschlag wird zur Entfernung des freien J mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. gewaschen und aus siedender HCl umkryst.; krapprothe Blättchen, beim Zerreiben hochroth, bei 70° und darüber chokoladebraun, beim Abkühlen unter 80° wieder roth, bis 100° unzersetzlich, bei 150° entweicht HgJ_2 (Hess, D. **218**. 183).

$2HgJ_2 . Hg_2J_2$ bildet sich durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit HJ oder KJ und Stehenlassen, bis der ursprünglich grüne Niederschlag gelb geworden ist (Boullay); durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$ mit einer Lsg. von J in KJ, wobei zuerst HgJ_2 sich ausscheidet, das beim Schütteln gelb wird; bei Ueberschuss von $KJ . J_2$ bleibend sich bilden-

des HgJ_2 kann durch Alk. ausgezogen werden: durch Zusammenreiben von $3HgJ_2$ mit 1Hg und etwas Alk.: beim Sublimiren von Hg_2J_2 (Boullay).

Gelbes Pulver, das bei jedesmaligem Erhitzen roth wird (Colin); in höherer T. schmilzt es, wird dunkelkarminroth, sublimirt in ebenso gefärbten Kryst., die beim Abkühlen gelb werden (Inglis. Phil. Mag. 8. 17). Färbt sich am Lichte dunkel, grünlich (Colin. Inglis l. c.), unter H_2O im Dunkeln unverändert, im Lichte bildet sich etwas HgJ_2. HJ und lösl. Jodide lösen zuerst HgJ_2, das zurückbleibende Hg_2J_2 spaltet sich in sich lösendes HgJ_2 und metallisches Hg (Boullay). Alk. löst kein HgJ_2, somit ist es kein Gemenge (Boullay).

Quecksilberhyperjodid HgJ_6 entsteht durch Fällung einer auf 50° erw. alkoholischen Lsg. von $KJ.J_2$ mit überschüssiger $HgCl_2$-Lsg., Zusatz von kaltem H_2O und Stehenlassen während einer Viertelstunde: der braune krystallin. Niederschlag ist thunlichst rasch mit kaltem H_2O zu waschen, enthält nur sehr geringe Mengen von HgJ_2: beim langsamen Abkühlen der heiss gemischten Lsgn. bilden sich grössere, rhombische Tafeln, die aber stets mit rothem oder gelbem HgJ_2 gemengt sind. Die rhombischen Kryst. entsprechen vollständig denen des gelben HgJ_2, sind häufig Zwillinge, absorbiren das polarisirte Licht kräftig. An der Luft, ebenso beim Trocknen, geben sie allmählich J ab: beim längeren Waschen mit H_2O zersetzen sie sich. KJ löst sofort, Zn und H_2O bilden rasch ZnJ_2 neben Hg, Alk. zersetzt sofort unter Bildung von rothem HgJ_2 (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347).

Mercurojodat $Hg_2(JO_3)_2$ wird aus Hg und konz. HJO_3-Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Wärme neben HgJ_2 erhalten (Ditte, A. ch. [4] 21. 28); beim Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$, mit HJO_3 oder KJO_3 als weisser, perlmutterglänzender Niederschlag (Vauquelin). Die Fällung ist bei nicht zu grossem Ueberschuss von Säure vollständig (Rammelsberg, P. A. 44. 570). Enthält kein H_2O, verflüchtigt sich bei 250° (Lefort, J. Ph. 1845. 5) unter Zersetzung in HgJ_2, Hg und O (Rammelsberg l. c.); heisses H_2O zersetzt es nicht, verd. HCl löst es leicht und vollständig unter Entwickelung von Cl; auch lösl. in verd. Lsg. von HJO_3 (Pleischl). NH_3 fällt aus der HCl-Lsg. Jodstickstoff, HNO_3 ist in der Kälte ohne Wirkung, zersetzt in der Wärme unter Bildung von $Hg(NO_3)_2$, CaO hält das J beim Glühen unvollständig, CaO + KOH hält es vollständig zurück (Lefort).

Mercurijodat $Hg(JO_3)_2$ bildet sich aus frisch gefälltem, noch feuchtem HgO mit warmer HJO_3-Lsg. (Rammelsberg l. c.), mit überschüssiger HJO_3-Lsg. (Millon, A. ch. [3] 18. 367), durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$ mit Lsgn. von HJO_3, $NaJO_3$ (Millon l. c.). Die HgO-Salze werden durch HJO_3 und Jodate nicht gefällt (Pleischl, Rammelsberg); $Hg(CN)_2$ und $Hg(C_2H_3O_2)_2$ werden gefällt wie das Nitrat (Cameron, Ch. N. 33. 253), $HgCl_2$ wird nicht gefällt (Millon, Cameron). Entsteht ferner beim Erhitzen von $HgCl_2$ mit J_2O_5 bis zur Entwickelung von JCl neben freiwerdendem J und O und Waschen des Rückstandes mit Alk. und H_2O (Millon), bei der Einwirkung von kochender HNO_3 vom SG. 1,5 auf HgJ_2; HNO_3 vom SG. 1,4 gibt

etwas $Hg(NO_3)_2$, HNO_3 vom SG. 1,3 bildet $HgJ_2.Hg(NO_3)_2$ (Kraut, B. 1885. 3461).

Weisses, amorphes Pulver, fast unlösl. in H_2O, wlösl. in HNO_3, llösl. in HCl, den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Cyaniden, auch Cyanaten der Alkalien, $Na_2S_2O_3$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$, unlösl. in HFl, H_2SiFl_6, KOH, NaOH, NH_3, Chloraten, Bromaten, Jodaten der Alkalien, Na_2HPO_4. $Na_2B_4O_7$, auch Essigsäure (Cameron l. c.). Beim Lösen in HCl entweicht Cl, aus der Lsg. fällt $SnSO_4$ rothes, in gelbes übergehendes HgJ_2 (Rammelsberg).

Mercuroperjodat $5Hg_2O.J_2O_7$, vielleicht $4Hg_2O.J_2O_7$ entsteht durch Fällung der wenig freie HNO_3 enthaltenden Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Lsg. von $NaJO_4$ (Rammelsberg, P. A. **134**. 524), von $Na_4J_2O_9.3H_2O$ (Lautsch, J. pr. **100**. 86). Gelber Niederschlag (Benckiser, A. **17**. 259), wird bei 100° dunkler (Benckiser; Lautsch) zerfällt in höherer T. in rothes und gelbes HgJ_2, Hg und O, verflüchtigt sich ohne Rückstand (Rammelsberg). Llösl. in HCl, beim Erwärmen unter Entwickelung von JCl und Bildung von $HgCl_2$ (Lautsch); NH_3 führt in ein schwarzes Pulver über (Lautsch); HNO_3 löst es leicht, vollständige Ueberführung von Hg_2O in HgO erfolgt erst beim Kochen (Benckiser), H_2S fällt aus der Lsg. HgS ohne Abscheidung von J (Lautsch).

Mercuriperjodat $5HgO.J_2O_7$ entsteht aus frisch gefälltem HgO und wässeriger Lsg. von HJO_4 (Rammelsberg l. c.); durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$, nicht von $HgCl_2$ mit $Na_4J_2O_9.3H_2O$ (Lautsch l. c.). Tieforangerothes, schweres Pulver (Rammelsberg; Lautsch); der Niederschlag aus $Hg(NO_3)_2$ ist angeblich weiss (Benckiser l. c.); durch Lösen in HNO_3 und Verdünnen mit H_2O wird es amorph, durch Fällen dieser Lsg. mit NH_3 krystallin. abgeschieden (Lautsch); llösl. in HCl, weniger lösl. in HNO_3; überschüssiges NH_3 löst gleichfalls; H_2S fällt aus der HNO_3-Lsg. HgS ohne Abscheidung von J (Lautsch).

$10HgO.5K_2O.6J_2O_7$ fällt aus $HgCl_2$-Lsg. mit $K_4J_2O_9$ als lebhaft orangerother Niederschlag; das Filtr. enthält viel Hg gelöst, gibt beim Konzentriren Kryst. von KJO_4. Der mit kaltem H_2O gewaschene Niederschlag behält beim Trocknen seine Farbe, zerfällt beim Erhitzen in HgJ_2, Hg, O und KJ; in HNO_3 beim Erwärmen schwerlösl., H_2O fällt aus der Lsg. das Doppelsalz unverändert, KOH zersetzt sie unvollständig (Rammelsberg l. c.).

Quecksilber und Fluor.

Quecksilberfluorür Hg_2Fl_2 wird erhalten durch Zersetzung von AgFl-Lsg. mit frisch gefälltem, überschüssigem Hg_2Cl_2 und Abdampfen der Lsg. (Finkener, P. A. **110**. 142); beim Eintragen von frisch gefälltem Hg_2CO_3 in wässerige HFl, wobei anfangs vollständige Lsg., späterhin Abscheidung von Hg_2Fl_2 als schweres Krystallpulver erfolgt. Dasselbe ist mit wenig H_2O zu waschen, zwischen Papier zu pressen und über H_2SO_4 und KOH zu trocknen (Finkener l. c.).

Gelbes, krystallin. Pulver; aus sehr verd. HFl kleine bis grössere,

gelbe, mit einander verwachsene, undeutliche Kryst. scheinbar regulär. Kann bis ca. 260° ohne Zersetzung erh. werden, darüber hinaus sublimirt Hg; das Glas, in dem erh. wird, wird stark angeätzt. Färbt sich an der Luft, wahrscheinlich durch die Feuchtigkeit derselben, wie unter Einwirkung des Lichtes schwarz, wird durch H_2O unter Bildung von Hg_2O und HFl, in der sich unzersetztes Hg_2Fl_2 löst, zersetzt; Cl zersetzt es nicht merklich (Moissan, J. Ph. Ch. [5] **20.** 433); NH_3 fällt aus der Lsg. in HFl einen schwarzen, bald grau werdenden Niederschlag; die Zersetzung ist bei Behandlung von trockenem Hg_2Fl_2 mit NH_3 unter tüchtigem Umrühren vollständig; trockenes Hg_2Fl_2 schwärzt sich in NH_3-Gas, dasselbe wird angeblich unter Bildung von $2NH_3.Hg_2.Fl_2$ aufgenommen (vergl. bei Dimercuroammoniumverbindungen); lösl. in verd. HNO_3; KOH fällt aus der Lsg. in HFl Hg_2O (Finkener l. c.).

Quecksilberfluorid $HgFl_2.2H_2O$ entsteht durch Lösen von Hg in konz. HFl und langsames Verdunsten (Frémy, A. ch. **47.** 38); wird auf diese Art nicht erhalten (Finkener, P. A. **110.** 628); bildet sich beim Eintragen von trockenem HgO in viel konz. HFl, wobei eine feste, weisse Masse von $HgFl_2$, die leicht etwas HgO enthält, entsteht (Finkener); aus $HgFl_2.HgO.H_2O$ durch wiederholte Behandlung mit HFl, wobei das Oxyfluorid plötzlich in eine feste, weisse, krystallin. Masse übergeht. Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser, bei 50° ausser H_2O auch HFl und geht dabei in $HgFl_2.HgO$ über. In trockener Luft auch im Lichte unveränderlich; H_2O zersetzt selbst in der Kälte nahezu vollständig in HFl und einen orangegelben, bald in fast $HgFl_2$-freies HgO übergehenden Körper; NH_3 fällt aus der Lsg. in HFl $NHg_2Fl.HFl.H_2O$; HNO_3 löst es (Finkener l. c.).

Quecksilberoxyfluorid $HgFl_2.HgO.H_2O$ bildet sich aus HgO und konz. HFl als hellpomeranzengelbes Pulver (Gay-Lussac und Thénard; Berzelius, P. A. **1.** 35); beim Eintragen von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem HgO in HFl erfolgt anfangs unter Erwärmen Lsg., mehr HgO löst sich nicht, sondern geht in ein hellgelbes, krystallin. Pulver über, das zwischen Papier zu trocknen, dann über H_2SO_4 und CaO zu stellen ist (Finkener); beim langsamen Abdampfen der Lsg. von HgO in HFl.

Orangegelbe Kryst. mit undeutlichen Flächen, zerrieben ein hellgelbes Pulver, bei 100° unveränderlich, in höherer T. färbt es sich unter Abgabe von H_2O dunkler; schmilzt unter Zersetzung und Abgabe des ganzen Hg. H_2O wirkt wie auf Hg_2Fl_2, verd. HNO_3 löst es (Finkener l. c.).

Quecksilber und Schwefel.

Abweichend von dem Verhalten des O gegen Hg ist nur eine S-Verbindung HgS bekannt; bei allen Reaktionen, bei denen die Bildung von Hg_2S erwartet werden sollte, so bei der Einwirkung von H_2S-Wasser auf Hg_2Cl_2, von $(NH_4)SH$ auf Hg_2Cl_2, $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg_2.(C_2H_3O_2)_2$, wird nur ein Gemenge von HgS und Hg erhalten; durch

Erhitzen desselben mit konz. HNO_3, mit rauchender Säure schon in der Kälte, bildet sich weisses, in HNO_3 unlösl. $2HgS.Hg(NO_3)_2$, die Lsg. enthält neben Spuren von H_2SO_4 reichlich $Hg(NO_3)_2$ (Barfoed, J. pr. **93.** 230); der schwarze Niederschlag mit H_2S, Sulfiden galt früher als Hg_2S (Berzelius; Brande, Soc. **18.** 292).

Nach Antony und Sestini (G. **24.** I. 193) soll Hg_2S bei der Einwirkung von H_2S auf Hg_2O-Salze unter 0° entstehen, auch nur unter 0° beständig sein, bei Tn. über 0° in HgS und S zerfallen.

Quecksilbersulfid.

HgS; MG. 231,78; 100 Thle. enthalten 86,20 Hg, 13,80 S.

Geschichtliches. Der Zinnober war schon den Alten bekannt; Theophrast spricht 300 v. Chr. von natürlichem und künstlichem, versteht aber unter letzterem nur gereinigten natürlichen; die Darstellung aus Hg und S wird von Geber im 8. Jahrh. genau angegeben. Zu Agricola's Zeiten (erste Hälfte des 16. Jahrh.) wurde er in Venedig fabriksmässig dargestellt; die Bereitung des schwarzen HgS wurde Anfang des 17. Jahrh. von Turquet de Mayerne zuerst beschrieben (Kopp, Gesch. **4.** 184).

Vorkommen. Natürlich als Zinnober in hexagonalen, rhomboedrisch-hemiëdrischen Kryst., auch amorph (Whitney und Morre, Sill. [3] **3.** 36).

a) Kryst. HgS. Bildung. Bei der Absorption von Hg-Dämpfen durch S; im Vakuum erfolgt schon nach einigen Stunden Bildung von schwarzem, nach etwas längerer Zeit auch von rothem HgS, wenn diffuses Tageslicht bei T. nicht über 26° mitwirkt, auch in mit Luft gefüllten Gefässen unter gleichen Bedingungen, jedoch langsamer; bei gleichzeitiger Anwesenheit von J entsteht nur rothes HgJ_2, kein HgS (Schrötter, A. W. **66.** 2. Abth. 79).

Darstellung. a) Auf trockenem Wege. Bei der Sublimation von Hg, HgO, auch $3HgO.SO_3$ mit S; 6 Thle. Hg werden mit 1 Thl. S innig gemengt, das entstehende schwarze Pulver in eisernen Gefässen bei mässigem Feuer bis zum S. erh. und in irdenen Gefässen sublimirt. Das braunrothe Sublimat wird durch Zerreiben scharlachroth. Ueberschüssiger S entweicht als solcher, im Hg enthaltene Metalle bleiben als Sulfide im Rückstand; über Details bei der Sublimation nach dem alten Amsterdamer Verfahren vergl. Gmelin (Lehrb. V. Aufl. **3.** 483), nach dem in Idria gebräuchlichen l. c., auch Mitscherlich (Lehrb. 1835. **2.** 2, 402) und Miszke (D. **179.** 376), über das chinesische Verfahren bei Gmelin (l. c. nach N. Edinb. J. of Sc. **2.** 352). Der dem viel theureren chinesischen Zinnober eigenthümliche Stich ins Karmoisinrothe kann dem gelbstichigen, europäischen durch Sublimation mit 1% Sb_2S_3, Kochen des fein zerriebenen, braunen Sublimates mit Schwefelleberlsg., Digestion des gut ausgewaschenen Pulvers mit HCl, neuerliches Waschen und Trocknen ertheilt werden (Wehrle, Z. Phys. und verw. Wiss. **2.** 27).

b) Auf nassem Wege bildet sich Zinnober aus schwarzem, amorphem HgS durch Einwirkung von K_2S_5, in der Kälte langsam, in der Wärme schnell: K_2S_5 wirkt langsamer als $(NH_4)_2S_x$ (Baumé, Chim. expér. 2. 466), das auch schöneren Zinnober gibt (Proust, Gilb. 25. 174). Mit den Polysulfureten von K, Na, NH_4 bildet sich Zinnober aus mit S verriebenem Hg, HgO, Hg_2Cl_2, $3HgO.SO_3$, Mercurius solubilis (Brunner, P. A. 15. 600); aus $NHg_2Cl.NH_4Cl$ mit $(NH_4)_2S_x$, das mit S ges., bei 40 bis 50°, um so rascher, je konzentrirter die Lsg.; die Farbe wird durch Digestion mit KOH noch lebhafter (Liebig, A. 5. 239; 7. 49); das aus HgO-Salzen gefällte amorphe HgS gibt mit Alkalihydrosulfiden um so leichter Zinnober, je höher die T. und je mehr S vorhanden (Gmelin); aus Hg_2Cl_2 mit $Na_2S_2O_3$ dargestelltes, amorphes HgS geht beim Eindampfen mit K_2S_x bis zur völligen Trockne in Zinnober über, der durch Waschen mit warmem H_2O völlig rein erhalten wird (Raab, N. Rep. Pharm. 24. 39). Die Umwandlung erfolgt durch Krystallisation in Folge der Löslichkeit des amorphen HgS in den Sulfiden (Fickentscher, Rep. 33. 429; Fleck, J. pr. 99. 247); in Folge der Bildung von $5HgS.K_2S$, das sich unter Abscheidung von kryst. HgS zersetzt, worauf wieder Aufnahme von HgS erfolgt, u. s. f. Der auf nassem Wege erhaltene Zinnober ist viel reiner als der auf trockenem Wege dargestellte, der stets metallisches Hg enthält; Bildung erfolgt auch durch Zusatz von überschüssigem HgS zu einer zur Bildung des Doppelsulfides nicht hinreichend konz. Lsg. von K_2S, indem die T.-Differenzen zwischen Tag und Nacht Lsg. und Wiederabscheidung von HgS bewirken (Ditte, C. r. 98. 1271, 1380); in Folge der Löslichkeit in konz. Lsgn. von K_2S, Na_2S, CaS, SrS, BaS, nicht in $(NH_4)_2S$, und durch langsame Zersetzung dieser Lsgn. erfolgt Bildung von Zinnober, mitunter in Kryst. von bedeutender Grösse, bei rascher Zersetzung Abscheidung von amorphem HgS (de Koninck, Z. ang. Ch. 1891. 51). Schwarzes HgS wird durch $Na_2S_2O_3$-Lsg. nicht verändert; aus Hg-Doppelsalzen scheidet sich beim Erwärmen mit 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ beim Eintritt saurer Reaktion schwarzes HgS, beim Erwärmen mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ unter 60° und neutraler Reaktion Zinnober, über 60° und saurer Reaktion gleichfalls schwarzes HgS aus (Fleck l. c.); durch Eingiessen von $HgCl_2$-Lsg. in überschüssiges verd. NH_3, Zufügen von mehr konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$, als zur Lsg. erforderlich ist, und Erwärmen, Eindampfen bis zur Breikonsistenz entsteht Zinnober; bei 50 bis 60° bereitet ist das Produkt heller als der bei 90 bis 100° dargestellte Zinnober, am schönsten wird es bei 70 bis 80° erhalten; die NH_4-Salze scheinen auf Bildung und Farbe von Einfluss zu sein (Hansamann, B. 1874. 1746). Ueber Darstellung von Zinnober auf nassem Wege vergl. auch Kirchhoff (Scher. J. 2. 290), Buchholz (l. c. 9. 170; Cr. A. 1802. 1, 27), Döbereiner (Schw. 61. 380), Storch (Rep. 35. 107), Martius (Kastn. 10. 497), Firmenich (Polyt. Centrbl. 1861. 1205), Gautier-Bouchard (Rép. chim. appliquée 4. 273), Alsberg (Ch. N. 23. 73).

Eigenschaften. Durch Sublimiren dargestellter kryst. wie der natürliche hexagonal; Messungen siehe bei Schabus (A. W. 6. 2. Abth. 631); cirkularpolarisirend, stärker als Quarz (Descloizeaux, A. Min.

[5] 11. 261); wird auch auf nassem Wege, durch Krystallisation, aus der Lsg. von HgS in konz. K_2S in den gleichen Formen erhalten. Aus einer konz. Lsg. in Na_2S bei unvollständigem Abschluss der Luft nach mehreren Monaten werden 1 mm grosse Kryst. erhalten (de Koninck l. c.). Sublimirtes HgS stellt gewöhnlich faserige Massen dar. Farbe des natürlichen cochenilleroth bis braun, diamant- bis metallglänzend, halbdurchsichtig bis undurchsichtig, Farbe des künstlichen in Massen cochenilleroth, als Pulver scharlachroth. SG. des natürlichen 8,0 bis 8,1; des künstlichen, sublimirten 8,0602 (Karsten), 8,124 (Boullay). Wird beim jedesmaligen Erhitzen bräunlich, bei 250° braun, in noch höherer T. schwarz, beim Erkalten wieder scharlachroth, schmilzt bei weiterem Erhitzen und sublimirt. D. 5,51 (Mitscherlich, P. A. 29. 193). Die Bildungswärme für (Hg,S) = 16890 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376).

Schwärzt sich am Lichte, besonders durch freies Hg (Alsberg, Ch. N. 23. 73); der auf nassem Wege aus Hg und $(NH_4)_2S_5$ bereitete Zinnober schwärzt sich viel rascher als sublimirter, unter alkalischen Flüss. besonders schnell, unter reinem H_2O sehr langsam, unter verd. HNO_3 nicht (Heumann, B. 1874. 750). Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Flamme zu SO_2 und Hg. Wasserdampf in Glühhitze gibt viel H_2S, ein schwarzes Sublimat, viel Hg, kein HgO (Regnault). Im Cl-Gas verbrennt HgS zu $HgCl_2$ und S_2Cl_2; Cl entwickelnde Gemische zersetzen zu $HgCl_2$ und S (Field, Soc. 12. 158). HBr in konz. Lsg. entwickelt H_2S, beim Erwärmen erfolgt klare Lsg. J in KJ-Lsg. gibt bei sehr langer Digestion $HgJ_2.2KJ$ und S (Wagner, J. pr. 98. 23), HJ in konz. Lsg. löst in der Kälte, verd. erst beim Erwärmen unter Entwickelung von H_2S (Kekulé, Spl. 2. 101). Sulfide der Alkalien, auch der alkalischen Erden (de Koninck l. c.) lösen HgS; die Lsg. ist vollständig bei dem Verhältniss $HgS:2Na_2S$; lösl. auch in Gemischen von Na_2S und NaHS, nicht in reinem NaHS in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen, da alsdann unter Entweichen von H_2S Na_2S gebildet wird; in der Lsg. sind Verbindungen von HgS + 1, 2, 4, vielleicht auch $3Na_2S$ enthalten; durch Zusatz von H_2O wird in Folge der Bildung von NaHS HgS gefällt (Becker, Sill. [3] 33. 199). In den Na- und NH_4-Sulfosalzen von As, Sb, Sn, Mo, Wo, Va merklich lösl. (Storch, B. 1883. 2015). H_2SO_4 bildet beim Kochen $HgSO_4$ neben SO_2 (Brande, Soc. 18. 292); HNO_3 ist selbst beim Erwärmen fast ohne Wirkung (Barfoed l. c.), selbst verd. HNO_3 liefert braunes, gelbes, auch ganz weisses $2HgS.Hg(NO_3)_2$, das durch Kochen mit Na_2CO_3 schwarz wird (Torrey, Am. 7. 355), HNO_3 und HCl lösen schon in der Kälte unter Abscheidung von S, Bildung von H_2SO_4 und HgO-Salzen (Field l. c.). Sb entzieht in höherer T. S unter Freimachung von Hg. K_2CS_3, aus 1 Thl. S, 2 Thln. CS_2 und 15 Thln. KOH vom SG. 1,13 erhalten, löst HgS auf, CO_2 fällt daraus alles Hg als HgS (Rosenbladt, Fr. 26. 15). Sn wirkt wie Sb, $SnCl_2$ zersetzt trocken mit HgS erh. nach: $2HgS + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnS_2$ (Gmelin); beim Kochen mit $SnCl_2$-Lsg. werden H_2S und HCl entwickelt, es bleibt ein braunes Gemenge von unverändertem HgS, Hg, SnS und SnO_2 (Vogel, Kastn. 23. 82). Fixe Alkalihydroxyde und Karbonate, auch alkalische Erden zersetzen beim Glühen nach: $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$ (Berthier, A. ch. 33. 161). Zn-Staub wirkt energisch zersetzend

unter Bildung von Hg, ZnS und dunklem, in HNO_3 lösl. 2HgS.HgO (Heumann, B. **1874**. 752, 1388, 1486). PbO gibt beim Glühen Hg und SO_2, Pb und eine oft HgS-haltige, geschmolzene Schlacke (Berthier, A. ch. **39**. 247). Cu, ebenso Messing, wird durch HgS nur dann geschwärzt, wenn dasselbe durch K_2CO_3 lösl. Verunreinigungen enthält (Karmarsch, D. **136**. 153); beim Kochen von HgS mit Cu-Pulver und H_2O bilden sich dieselben Körper wie mit Zn-Staub, die Reaktion ist weniger energisch (Heumann l. c.). $CuCl_2$ in HCl-haltiger Lsg. wird beim Kochen reduzirt, dabei S abgeschieden (Field l. c.). $AgNO_3$ in NH_3-Lsg. färbt sofort schwarz unter Bildung von Ag_2S, basischem Mercurinitrat und Quecksilberammoniumverbindungen (Bolley, A. **75**. 230). Fe verhält sich wie Sb und Sn, Fe_2Cl_6 wie $CuCl_2$; Cr_2Cl_6 und Ur_2Cl_6 werden nicht reduzirt (Field l. c.).

b) Amorphes HgS. Bildung. Bei mässigem Erhitzen von Hg und S bei Luftabschluss (Seguin, A. ch. **90**. 268); beim Erhitzen der beiden Elemente bis zum beginnenden Verdampfen und rasches Abkühlen (Fickentscher, Rep. **33**. 428); beim anhaltenden Zusammenreiben äquivalenter Mengen der beiden Elemente unter Wärmeentwickelung; Ueberschuss eines der beiden bleibt unverbunden. S kann durch CS_2, Hg durch verd. HNO_3 ausgezogen werden (Mitscherlich, P. A. **16**. 353; vergl. auch Munk af Rosenschöld. P. A. **34**. 453; Martius, Kastn. **10**. 497; Mohnheim, Rep. **45**. 273); mit in CS_2 gelöstem S ist die Bildung noch bei $^1/_{3000000}$ mg Hg durch die gelbliche Färbung nachweisbar (Obach, J. pr. [2] **18**. 258). Auch durch Einwirkung von PH_3 und SO_2 auf Hg nach: $Hg + PH_3 + H_2SO_3 = HgS + H_3PO_2 + H_2O$ (Cavazzi, G. **16**. 169). Beim Kochen von HgO mit S und H_2O im geschlossenen Rohre nach: $4HgO + 4S + Aq = 3HgS + HgSO_4 + Aq$ (Senderens, C. r. **104**. 58). Aus Hg und Polysulfureten der Alkalien und des NH_4; bei überschüssigem S wird das schwarze, amorphe HgS in kryst. umgewandelt (vergl. dort). Aus HgO-Salzen mit H_2S, Alkalihydrosulfiden; bei Gegenwart einer konz. Lsg. von Gummi arabicum erfolgt keine Fällung (Lefort und Thibault, Pharm. J. Trans. [3] **13**. 301). Aus Hg_2O-Salzen fällt H_2S und $(NH_4)HS$ ein Gemenge von Hg und HgS (Barfoed l. c.): bei der Digestion von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Schwefelblumen entsteht HgS (Freundt, A. P. [2] **89**. 286).

Eigenschaften. Schwarzes, amorphes Pulver; S.G. des natürlichen, das 98,92 % enthält, 7,70 (Whitney und Moore l. c.). — Die Bildungswärme für 1 Aeq. bei der Bildung aus $HgO + H_2S = 24350$ cal. (Berthelot, C. r. **78**. 1175, 1247), für $(HgN^2O^6Aq, H^2SAq) = 38870$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3**. 376). Geht beim Sublimiren und bei der Einwirkung von Polysulfureten in kryst. über. ist dann in seinem Verhalten ganz dem kryst. gleich, nur erfolgen die Reaktionen zumeist leichter wegen der feinen Vertheilung; wird von stärkster, rother HNO_3 vom SG. 1,52 weder in der Kälte, noch bei wiederholtem Erwärmen angegriffen, das verd. Filtr. ist frei von Hg: wird nach 24stündiger Einwirkung bei 70 bis 75° grau, geht nach Erneuerung der Säure und weiterer Einwirkung durch 24 Stunden in $2HgS.Hg(NO_3)_2$ über (Barfoed l. c.).

Quecksilberoxysulfid. Verbindungen von HgS und HgO sind nicht mit Sicherheit bekannt; unter den für die etwaige Bildung günstigen Umständen werden nur Gemenge von HgS und HgO erhalten; letzteres ist durch verd. HCl und H_2SO_4 ausziehbar (Poleck und Goerki, Ch. Z. **12.** 1641), auch durch Essigsäure, Formamid, durch Digestion mit KJ bei 140° (Poleck, B. **22.** 2959).

Verbindungen des HgS mit Halogenverbindungen. $2HgS.Cu_2Cl_2$. Beim Kochen von rothem oder schwarzem HgS mit $CuCl_2$-Lsg. erfolgt bei Abwesenheit von HCl keine Veränderung, auf Zusatz von konz. HCl bildet sich sofort ein brillant orangegelbes Pulver, das mit CS_2 von beigemengtem S zu befreien ist (Heumann, B. **1874.** 1390); bildet sich auch bei der Einwirkung von in NaCl gelöstem Cu_2Cl_2 auf HgS oder beim Kochen von HgS mit verd. $CuCl_2$-Lsg.; konz. $CuCl_2$-Lsg. oxydirt HgS (Raschig, B. **1884.** 697). Konz. HCl löst beim Kochen unter geringer Entwickelung von H_2S, verd. H_2SO_4 ist selbst beim Kochen ohne Wirkung, konz. H_2SO_4 entwickelt HCl und SO_2 unter Bildung eines Sulfidsulfates, NaOH färbt tief schwarz, alles Cl geht in Lsg. unter Hinterlassung von 2HgS und Cu_2O (Heumann l. c.).

Quecksilbersulfochlorid $2HgS.HgCl_2$ entsteht bei der unvollständigen Fällung von $HgCl_2$-Lsg. mit H_2S, wobei der anfangs schwarze, dann braune und gelbe Niederschlag durch Aufnahme von mehr $HgCl_2$ weiss wird (H. Rose, P. A. **13.** 59); auch durch Kochen von feuchtem HgS mit $HgCl_2$-Lsg. (Rose, Krüss und Schmidt, Ch. Z. **12.** 1129); durch Erhitzen der beiden festen Verbindungen im Glasrohre und Ausziehen des überschüssigen $HgCl_2$ mit H_2O (Schneider, P. A. **115.** 167); durch Einwirkung von Cl auf HgS, von $Na_2S_2O_3$ oder Na_2CS_2 auf $HgCl_2$ (Krüss und Schmidt l. c.); durch Lösen von HgS in $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und Fällen mit HCl oder Chloriden (Palm, Russ. Pharm. Z. **1.** 120. 149).

Weisses Pulver, auch solche zerreibliche Masse; das nach Schneider dargestellte ist schmutzigweiss, krystallin., zerfällt beim langsamen Erhitzen in die Komponenten, bei raschem Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt; Cl zersetzt es in $HgCl_2$ und S_2Cl_2, HCl konz. oder verd., kalt oder heiss ist ohne Wirkung (Rose l. c.), KJ-Lsg. zersetzt unter Druck bei 130° unter Bildung von Zinnober und $HgJ_2.2KJ$ (Krüss und Schmidt l. c.), H_2S führt in schwarzes HgS über, H_2SO_4 und HNO_3 verhalten sich wie HCl, $HNO_3 + HCl$ zersetzen sofort; KOH oder NaOH schwärzen schnell (Rose), zersetzen in Gemenge von HgS und HgO (Krüss und Schmidt), Alkalikarbonate wirken in der Kälte nur sehr langsam (Rose).

Beim Digeriren von fein vertheiltem Zinnober mit überschüssiger $HgCl_2$-Lsg. erhielt Palm (l. c. **1.** 188) auch ein ziegelrothes Pulver von der Zusammensetzung $2HgS.HgCl_2$.

Beim Einleiten von H_2S in eine Lsg. von $HgCl_2$ in völlig trockenem Benzol fällt $HgS.HgCl_2$ als gelber Niederschlag (Colson, C. r. **115.** 657).

Quecksilbersulfobromid $2HgS.HgBr_2$ entsteht wie das vorige durch unvollständige Fällung von $HgBr_2$ mit H_2S, Einwirkung von HgS auf $HgBr_2$, Lösen von HgS in $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und Fällen mit HBr (Palm

l. c). Weisses, auch gelblichweisses oder gelbliches Pulver (Palm l. c.). Zerfällt beim Erhitzen in Zinnober und $HgBr_2$, wird von Alkalien langsamer zersetzt als das Chlorid, selbst durch kochende H_2SO_4 oder HNO_3 nicht zersetzt (Rose).

Durch Kochen von Zinnober mit wässeriger $HgBr_2$-Lsg. wird ein amorphes, rothes Pulver, lichter als Zinnober erhalten (Palm l. c.).

Quecksilbersulfojodid $2HgS.HgJ_2$ fällt aus der Lsg. von HgS in $Hg(C_2H_3O_2)_2$ mit HJ oder Jodiden als gelblichrother Niederschlag (Palm l. c.).

HgS.HgJ$_2$ entsteht bei der unvollständigen Zersetzung von HgJ_2 mit H_2S (Rose), auch aus der Lsg. von HgO und HgJ_2 in HCl mit wenig H_2S. Pomeranzengelbes Pulver, das durch H_2S in schwarzes HgS verwandelt wird (Rammelsberg, P. A. **48**. 175).

Quecksilbersulfofluorid $2HgS.HgFl_2$ fällt aus der Lsg. von $HgFl_2.HgO$ in wässeriger HFl mit wenig H_2S; nach dem Trocknen schweres, weisses, wasserhaltiges Pulver, nach längerem Trocknen in höherer T. weissgelbes, wasserfreies, durch Befeuchten wieder weiss werdendes Pulver, das durch siedendes H_2O in die Komponenten zersetzt wird, beim Erhitzen im Glasrohr Hg, HgS, $SiFl_4$ gibt, mit KOH in der Kälte roth, in der Wärme schwarz wird, mit heisser H_2SO_4 in HFl und $2HgO.SO_3.HgS$ zerfällt, von HCl und HNO_3 nicht verändert wird (Rose, P. A. **13**. 66).

Verbindungen des HgS mit Sulfiden. HgS und H$_2$S. Beim Einleiten von H_2S in eine Suspension von HgS in H_2O erfolgt Lsg.; nach Entfernen des H_2S mit H finden sich annähernd 31 HgS auf 1 H_2S gelöst, bei Gegenwart von HCl wird nur ungefähr die Hälfte HgS an H_2S gebunden (Linder und Harold Picton, Ch. N. **61**. 200).

HgS.P$_2$S entsteht durch Erhitzen von Zinnober mit P_2S im H-Strome als zusammengebackene, schmutzigrothe Masse, die sich an der Luft fast schwarz färbt, beim Erhitzen bis höchstens zum Sied. des S bei Luftausschluss in sublimirendes Hg und $HgS.P_2S_3$, in noch höherer T. in Hg, $2HgS.P_2S_5$ und $2HgS.P_2S$ zerfällt (Berzelius, A. **46**. 256).

2HgS.P$_2$S wird beim Sublimiren von $2HgS.P_2S_3$ als hellrothe, glänzende Kryst. erhalten, zerrieben ein orangegelbes Pulver (Berzelius l. c.).

2HgS.P$_2$S$_3$ bildet sich beim Erhitzen von $HgS.P_2S$ als weissgelbes Sublimat (Berzelius).

3HgS.P$_2$S$_3$, durch direkte Vereinigung der beiden Komponenten erhalten, ist es orangegelb, wird beim Erhitzen schwarz, beim Erkalten wieder roth, sublimirt unter theilweiser Zersetzung (Baudrimont, C. r. 55. 323).

2HgS.P$_2$S$_5$ entsteht bei der Sublimation von $2HgS.P_2S_3$ nach: $2(2HgS.P_2S_3) = 2HgS.P_2S_5 + 2HgS.P_2S$ als feine, glänzende, durchsichtige, gelbe Nadeln (Berzelius l. c.).

2Hg$_2$S.As$_2$S$_3$ (?) wird durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit Lsg. von As_2S_3 in Na_2S als schwarzer Niederschlag erhalten, zerfällt beim Erhitzen in Hg und sublimirendes $2HgS.As_2S_3$ (Berzelius, P. A. **7**. 149).

$2HgS.As_2S_3$ bildet sich bei der Sublimation des vorigen als glänzende, undurchsichtige, fast schwarze Masse, zerrieben ein dunkelrothes Pulver (Berzelius).

$HgS.As_2S_3$ entsteht durch Fällung von $HgCl_2$ mit Lsg. von As_2S_3 als orangegelbe Flocken, nach dem Trocknen dunkelbraun, schmilzt beim Erhitzen unzersetzt, sublimirt zur durchscheinenden, gelblichen, metallglänzenden Masse (Berzelius).

$2Hg_2S.As_2S_5$ (?) entsteht durch Fällen von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Lsg. von As_2S_5 in Na_2S als schwarzer Niederschlag, verhält sich wie das As_2S_3-Salz (Berzelius, P. A. 7. 29).

$2HgS.As_2S_5$ wird bei der Sublimation des vorigen erhalten; auch durch Fällung einer HgO-Salzlsg. mit As_2S_5-Lsg. als dunkelgelber, unzersetzt sublimirbarer Niederschlag; Sublimat schwarz, glänzend, zerrieben ein schmutzigrothes Pulver (Berzelius).

$3Hg_2S.Sb_2S_5$ (?) wird aus Schlippe'schem Salz durch Hg_2O-Salzlsgn. als schwarzer Niederschlag gefällt (Rammelsberg, P. A. 52. 229).

$3HgS.Sb_2S_5$ fällt aus überschüssiger Lsg. von Schlippe'schem Salz mit $HgCl_2$ als dunkelorangefarbiger, nach dem Trocknen brauner Niederschlag (Rammelsberg).

HgS und CS_2. Aus HgO-Salzen fällt $(NH_4)_2CS_3$ einen gelben Niederschlag, der schnell in Vakuum getrocknet beim Erhitzen in Zinnober und CS_2 zerfällt (Zeise); mit $CaCS_3$ entsteht ein schwarzer, im Ueberschuss des Fällungsmittels lösl., schon beim Trocknen in CS_2 und schwarzes HgS zersetzlicher Niederschlag (Berzelius).

$HgS.K_2S.5H_2O$. Die bei der Darstellung von Zinnober auf nassem Wege von demselben getrennte, viel Hg gelöst enthaltende Flüss. gibt beim Eindampfen in einer Retorte zuerst $K_2S_2O_3$, dann Kryst. des Doppelsulfides (Brunner, P. A. 15. 596). Durch Lösen des aus $HgCl_2$ mit $(NH_4)_2S$ im Ueberschuss gefällten Niederschlages in KOH unter Entwickelung von NH_3; beim Eindampfen kryst. zuerst KCl, dann das Doppelsulfid (Weber, P. A. 97. 76). — Beim Einleiten von H_2S in eine Suspension von frisch gefälltem HgS in KOH (Weber l. c.); bei der Einwirkung von konz., kalter K_2S-Lsg. auf frisch gefälltes HgS wird ein Theil dieses gelöst, der Ueberschuss unter lebhafter Wärmeentwickelung in das Doppelsulfid verwandelt (Ditte, C. r. 98. 1271, 1380). — Durch Zusammenschmelzen von HgS, S und überschüssigem KOH, Ausziehen der Schmelze mit H_2O und Eindampfen (Weber l. c.).

Sehr feine, seideglänzende Nadeln (Brunner), sehr zerfliesslich, wahrscheinlich wegen Gehaltes an KOH (Weber); weisse, durchsichtige Nadeln, auch harte, kompakte Masse, die 7 Mol. H_2O enthalten soll (Ditte l. c.); gibt beim Erhitzen im Rohre viel H_2O ab, schmilzt zur rothen Flüss., dabei sublimirt Hg, kein HgS (Weber); H_2O zersetzt unter Abscheidung von schwarzem HgS und Hg (Brunner), von schön schwarzen, glänzenden Nadeln von $5HgS.K_2S.5H_2O$ (Ditte); NH_4Cl-Lsg. verhält sich wie H_2O (Brunner), die Lsg. in KOH und wenig H_2O scheidet mit mehr H_2O, H_2S, $(NH_4)_2S$, auf Zusatz von S und gelindes Erwärmen schwarzes HgS ab. Neutrale Alkalisalzlsgn. wirken nur wie H_2O durch Verdünnen; Na_2HPO_4, saure Alkalikarbonate, $Na_2B_4O_7$ fällen sofort HgS (Weber); in konz. Lsgn. der Alkalisulfide

ohne Zersetzung lösl., von verd. zersetzt wie durch H_2O unter Bildung von $5HgS.K_2S.5H_2O$ (Ditte).

$HgS.K_2S.H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von heisser K_2S-Lsg. auf HgS als goldgelbe, glänzende Blättchen (Ditte l. c.).

$2HgS.K_2S$ bildet sich aus dem vorigen nach sehr langem Aufbewahren unter KOH-Lsg. im verschlossenen Gefässe in hellolivengrünen, lebhaft perlmutterglänzenden Blättchen. unter dem Mikroskop dem Anschein nach rhombisch; schmilzt beim Erhitzen im Rohre zur schmutzigbraunen Masse, sodann sublimirt Hg und HgS unter Hinterlassung eines Rückstandes von K_2S_x; H_2O zersetzt in K_2S und HgS in der Form der ursprünglichen Kryst.; Cl zersetzt in $HgCl_2$, KCl und S_2Cl_2; Cl-Wasser scheidet zum Theil S als solchen ab, zum Theil oxydirt es ihn zu H_2SO_4: HCl zersetzt unter Abscheidung von HgS und Entwickelung von H_2S; NH_3 scheidet erst beim Erhitzen HgS ab; HNO_3 wirkt wie HCl. KOH wie NH_3 (Schneider. P. A. **127.** 488).

$5HgS.K_2S.5H_2O$ entsteht bei der Zersetzung von $HgS.K_2S.7H_2O$ mit H_2O oder verd. Lsgn. von Sulfiden als schwarze, glänzende Nadeln, auch beim Eintragen von überschüssigem HgS in konz. K_2S-Lsg., die Kryst. sind um so grösser und glänzender, je langsamer die Bildung erfolgt. In H_2O nicht merklich lösl., zersetzt sich damit, schliesslich unter Abscheidung von schwarzem HgS. Dasselbe Salz existirt auch in der Form von rothen Kryst. und entsteht am leichtesten durch Erhitzen von 428 Thln. K_2S, 547 Thln. HgS und 1000 Thln. H_2O auf dem Wasserbade, besonders auf Zusatz einer Spur Zinnober; Farbe von hell feuerroth bis tief zinnoberroth, gewöhnlich bilden sich beide Modifikationen neben einander. In schwach erw. Lsgn. wird durch Zusatz eines Kryst. der schwarzen resp. der rothen Modifikation die Bildung der entsprechenden Verbindung eingeleitet; die rothen Kryst. sind in der Kälte und bei Gegenwart der alkalischen Flüss. gut haltbar, in der Wärme unbeständig, gehen durch Kochen mit konz. K_2S-Lsg. sofort in die schwarze Form über. Wenn die K_2S-Lsg. bei gewöhnlicher T. nur eine kleine Menge von $HgS.K_2S.7H_2O$ enthält, so scheidet sie beim Kochen schwarzes, kryst. HgS ab; eine mit Zinnober ges. Lsg. von 279 Thln. K_2S in 100 Thln. H_2O scheidet beim Erhitzen neben den schwarzen Kryst. von $5HgS.K_2S.5H_2O$ kleine, hexagonale Blättchen oder hahnenkammartig gruppirte Prismen von reinem HgS ab (Ditte l. c.).

HgS und Na_2S. Weder in NaOH, noch Na_2S, wohl aber in einem Gemenge beider löst HgS sich auf; aus der orangerothen Lsg. fällt H_2O alles HgS, bei Ueberschuss von NaOH ist die Fällung unvollständig. Mineralsäuren, auch organische Säuren, H_2S fällen sofort amorphes HgS; durch Anziehen von CO_2 aus der Luft entstehen hyazinthrothe Prismen oder Tafeln von HgS; ein kryst. Doppelsulfid wurde nicht erhalten (Méhu, Russ. Z. Pharm. **1876.** 321).

$HgS.BaS.5H_2O$ entsteht durch Lösen von schwarzem HgS in BaS-Lsg. (Rammelsberg, P. A. **48.** 176); Zinnober löst sich bei gewöhnlicher T. kaum, bei 40 bis 50° leicht in BaS-Lsg., kryst. aus derselben beim Abdampfen; die Lsg. scheidet beim Sättigen mit H_2S (Jörgensen), mit Säuren alles Hg als schwarzes HgS ab (Wagner, J. pr. **98.** 23).

Mercurothiosulfat

$Hg_2S_2O_3$

ist nur in Verbindung mit $Cu_2S_2O_3$ bekannt.

$3Hg_2S_2O_3 . 5Cu_2S_2O_3$. Auf Zusatz von $CuSO_4$ zur Lsg. von $3HgS_2O_3 . 5K_2S_2O_3$ scheidet sich bald ein braunrother Niederschlag ab, der mit H_2O zu waschen und zu trocknen ist; zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss in Hg, HgS, Cu_2S und SO_2, schwärzt sich beim Kochen mit H_2O unter Bildung von Cu_2S und H_2SO_4. NH_3 schwärzt erst beim Erhitzen, dabei bildet sich eine blaue Lsg.; HNO_3 löst unter Entwickelung von NO Cu unter Hinterlassung einer gelben Verbindung von HgS mit $HgSO_4$ und $Hg(NO_3)_2$; KOH wirkt wie NH_3, nur schwächer (Rammelsberg, P. A. 56. 319).

Mercurithiosulfat

HgS_2O_3

ist nur in Form von Doppelsalzen bekannt.

$3HgS_2O_3 . 5K_2S_2O_3$ entsteht beim Schütteln einer Lsg. von 5 Thln. $K_2S_2O_3$ in 24 Thln. siedendem H_2O mit 2 Thln. feingepulvertem HgO unter Erwärmen bis zur fast vollständigen Lsg. (Kirchhoff, Scher. 2. 30); Kochen ist zu vermeiden wegen Abscheidung von schwarzem HgS (Rammelsberg, P. A. 56. 315). Feine, weisse Säulen, die von der KOH-haltigen Mutterlauge zu trennen und aus heissem H_2O umzukryst. sind; rhombische Tafeln (Herschel), die nicht verwittern; schmeckt bitter, dann metallisch. Wird beim Trocknen etwas grau (Kirchhoff), schwärzt sich am Lichte (Rammelsberg), zersetzt sich beim Erhitzen in Hg, HgS, K_2SO_4 und SO_2 (Rammelsberg). Beim Erhitzen mit H_2O entweicht SO_2, Zinnober, etwas S und K_2SO_4 bleiben im Rückstand (Kirchhoff); HCl, H_2SO_4, HNO_3 fällen erst nach einigen Minuten Zinnober unter Entwickelung von SO_2; SO_2, Essigsäure, Alkalien sind ohne Wirkung, CaO- und BaO-Wasser fällen nach einiger Zeit einen graugelben, mit Säuren SO_2 entwickelnden Niederschlag; Bi, Pb, Cu, Fe zersetzen, $Hg_2(NO_3)_2$ gibt einen grauschwarzen Niederschlag (Kirchhoff), Pb-Salze fällen einen weissen, Ag-Salze einen gelben, dann braun werdenden Niederschlag (Rammelsberg); lösl. in 10 Thln. H_2O von 15°, 0,5 Thln. von 100°; Alk. fällt die wässerige Lsg. (Kirchhoff). Nach Dreser (Arch. exp. Pathol. 32. 456) enthält das Salz das Hg nicht als Metall-Ion, sondern in Form einer komplexen Säure $Hg<{S.SO_3H \atop S.SO_3H}$, der Quecksilberunterschwefligen Säure, die im Organismus keine lokalen Reize oder Aetzwirkungen ausübt, deren therapeutische Wirkungen erst während des allmählichen Zerfalles zu ionalem Hg sich äussern; über Konstitution einer ähnlichen komplexen Säure vergl. bei $HgSO_3$ (Barth, O. 9. 176).

$HgS_2O_3 + Na_2S_2O_3$. HgO löst sich in $Na_2S_2O_3$ unter Freiwerden von NaOH; die Lsg. schmeckt süss und metallisch, trübt sich beim Stehen, Verdunsten, auch im Vakuum, scheidet Zinnober ab (Herschel, Edinb. Phil. J. 2. 154). Ein kryst. Doppelsalz ist nicht darstellbar; Alk. fällt aus der wässerigen Lsg. eine dickflüss. Masse, bei längerem Stehen schwarzes HgS (Rammelsberg l. c.).

$HgS_2O_3 . 4(NH_4)_2S_2O_3 . 2H_2O$. HgO löst sich in $(NH_4)_2S_2O_3$ unter Wärmeentwickelung; Alk. scheidet aus der Lsg. farblose Säulen des Doppelsalzes ab (Kirchhoff; Rammelsberg); sehr leicht zersetzlich unter Bildung von Zinnober, wird am Lichte grau. Die Lsg. scheidet beim Stehen Zinnober, beim Kochen schwarzes HgS ab (Rammelsberg).

$HgS_2O_3 + CaS_2O_3$. HgO löst sich in CaS_2O_3 zur leicht zersetzlichen Flüss.; Kryst. nicht erhältlich (Rammelsberg l. c.).

$HgS_2O_3 + SrS_2O_3$ wie Ca-Salz (Rammelsberg).

$HgS_2O_3 + BaS_2O_3$ wie Ca-Salz (Rammelsberg).

Mercurosulfit

$3Hg_2O . 4SO_2$ oder $2Hg_2O . 3SO_2$

entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine Suspension von HgO in H_2O bis zum Weisswerden des gelben HgO; wird schon beim Auswaschen gelblich, beim Trocknen gelbbraun, zerfällt zu Hg_2SO_4 und Hg; färbt sich beim Erhitzen im Rohre weiss, schmilzt zur braunrothen Flüss., entwickelt SO_2 und gibt ein Sublimat von Hg und Hg_2SO_4. H_2O von 100° zersetzt unter Bildung von Hg und H_2SO_4, HCl scheidet Hg_2Cl_2 ab, entwickelt SO_2, HNO_3 löst unter Entwickelung rother Dampfe (Rammelsberg, P. A. 67. 405). Die nach dem Weisswerden des HgO sofort filtr. Flüss. enthält kein Hg_2O, auch keine H_2SO_4, gibt aber alsbald einen Niederschlag von $HgSO_3$ und Hg_2SO_4 (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 80); beim Eintragen von HgO in wässerige SO_2 entsteht zumeist Hg_2SO_4 (Vogel).

Mercurisulfit.

$HgSO_3$; MG. 279,66; 100 Thle. enthalten 77,15 HgO, 22,85 SO_2.

Das neutrale Salz entsteht durch Fällen einer möglichst neutralen Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ oder durch Digeriren des festen Salzes mit einem Alkalisulfit; dabei entsteht stets etwas $2HgO . SO_2$ und Hg_2SO_4; der weisse Niederschlag geht selbst beim Dekantiren mit kaltem H_2O oft plötzlich in ein graues Gemenge von Hg und Hg_2SO_4 über, ist sehr unbeständig (Péan de Saint-Gilles, A. ch. [3] 36. 80); vergl. das Folgende.

$2HgO . SO_2$, basisches Salz, wird wie das vorige, jedoch unter Anwendung einer mit HgO ges. Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ oder von kryst. $2HgO . N_2O_5$, als weisser, schwerer, käsiger Niederschlag erhalten; gewöhnlich etwas $HgSO_3$-haltig, geht nach dem Trocknen selbst bei geringer

T.-Erhöhung, auch schon beim Reiben mit einem Metallblech unter Wärmeentwickelung und hörbarem Geräusch in Hg_2SO_2 über; kochendes H_2O wirkt ebenso. Lösl. in HCl, grösstentheils auch in Sulfiten, mit welchen es sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages rasch zersetzt, lösl. in KCN (Péan de Saint-Gilles l. c.). Nach Divers und Shimidzu (Soc. **49**. 533) entsteht auch bei Anwendung neutraler Lsgn. von $Hg(NO_3)_2$ nur das basische Salz $2HgO.SO_2.0,5H_2O$ oder $2HgSO_3.2HgO.H_2O$; die in der Flüss. vorhandene freie HNO_3 verhindert die vollständige Abscheidung des ganzen Hg-Salzes; der käsige, auch dichte, körnige Niederschlag geht schon in wenigen Stunden in $HgSO_4$ über, ist im Vakuum über H_2SO_4 tagelang haltbar. Verpufft trocken bei 73° oder beim Berühren mit einem heissen Körper, auch durch Schlag, wird beim Kochen mit H_2O in Hg_2SO_4, Hg und H_2SO_4 zersetzt. HCl in Ueberschuss bildet $HgCl_2$ und SO_2; SO_2 in wässeriger Lsg. löst und scheidet beim Kochen nur Hg ab neben Bildung von H_2SO_4; verd. H_2SO_4 und HNO_3 lösen es kaum, befördern aber die Umwandlung in Hg_2SO_4; konzentrirtere Säuren lösen unter Freiwerden von SO_2; KOH zersetzt in sich abscheidendes HgO und in Lsg. bleibendes $HgSO_3.K_2SO_3$.

$HgO.2SO_2.H_2O$ (?), saures Salz, fällt beim Uebergiessen von festem $HgCl_2$ mit ges. Lsg. von $NaHSO_3$ unter Freiwerden von SO_2 als weisses, schweres, aus mikroskopischen, traubenartig verwachsenen Würfeln bestehendes Krystallpulver, das schon unter 100° unter Abscheidung von Hg schwarz wird; ziemlich llösl. in H_2O, scheidet beim Kochen damit Hg ab. NH_3 fällt erst beim Erwärmen einen weissen, feinpulverigen Niederschlag, KOH in der Kälte ein hellgelbes, basisches Salz; Karbonate fällen nicht. Wegen der Unmöglichkeit, es umzukryst., ist es nicht rein zu erhalten (Wieke, A. 95. 176).

Doppelsalze des $HgSO_3$. **$HgSO_3.K_2SO_3.H_2O$** entsteht durch Zusammengiessen der ges. Lsgn. der beiden Salze; durch Lösen von HgO in K_2SO_3-Lsg. unter Freiwerden von KOH; durch Zersetzung von Hg_2Cl_2 mit K_2SO_3 unter Bildung von Hg, KCl und des Doppelsalzes; beim Lösen von HgJ_2 in K_2SO_3 neben KJ. Kleine, weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln, beim Erhitzen wasserfrei; wlösl. in kaltem H_2O; die Lsg. reagirt neutral, zersetzt sich beim Kochen nach: $2(HgSO_3.K_2SO_3) = 2Hg + 2K_2SO_4 + 2SO_2$; bei Gegenwart von überschüssigem K_2SO_3 wird sie auch beim Kochen nicht zersetzt. Nach Barth (O. 9. 176) ergibt das Verhalten dieses Doppelsalzes, wie des folgenden mit Na_2SO_3, gegenüber dem galvanischen Strome und in Bezug auf die Gefrierpunktserscheinungen die Gegenwart von drei Ionen, das Hg wird nicht als Ion abgespalten; die Zersetzung der wässerigen Lsg. beim Kochen erfolgt nach: $Hg{<}^{SO_3Na}_{SO_3Na} + H_2O = Hg + Na_2SO_4 + H_2SO_3$ und ist in dem Doppelsalze eine Quecksilberschweflige Säure genannte komplexe Säure anzunehmen. HCl macht beim Kochen alle SO_2 frei; H_2S und Alkalihydrosulfide fällen einen orangegelben, bei Ueberschuss schwarzen Niederschlag; KOH, KJ, Alkaliphosphate, Karbonate, $K_4Fe(CN)_6$, $K_6Fe_2(CN)_{12}$, auch oxalsaures und weinsaures Alkali sind ohne Wirkung (Péan de Saint-Gilles l. c.).

$2HgSO_3.Na_2SO_3.H_2O$ bildet sich beim Vermischen der heiss ges.

Lsgn. von $HgCl_2$ und Na_2SO_3 neben Hg_2Cl_2: das Filtr. scheidet beim Erkalten eine kompakte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse ab: Lösl., viel löslicher als das folgende: die Lsg. reagirt stark alkalisch. KJ fällt die Hälfte des Hg als HgJ_2. KOH ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Wärme wird ein Viertel des Hg als gelbes HgO gefällt (Péan de Saint-Gilles l. c.). Das Salz konnte von Divers und Shimidzu (l. c.) nicht erhalten werden.

$HgSO_3.Na_2SO_3.H_2O$ entsteht beim Eingiessen von $HgCl_2$-Lsg. in überschüssige Lsg. von Na_2SO_3 und Abdampfen als wohlausgebildete, kleine, rhombische Tafeln: die Lsg. reagirt neutral, wird von KJ nicht gefällt (Péan de Saint-Gilles l. c.). Verhältnissmässig beständiges, farbloses, krystallinisches Salz, wlösl. in H_2O, löst sich in 25 Thln.; wird beim Aufbewahren grau unter Bildung von Hg, Na_2SO_4 und SO_2, entwickelt bei mässigem Erhitzen H_2O und SO_2, wird beim Kochen mit H_2O in Hg, Na_2SO_4 und SO_2 zersetzt (Divers und Shimidzu l. c.).

$HgSO_3.(NH_4)_2SO_3$ bildet sich beim Lösen von gelbem HgO in mit SO_2 vollständig ges. NH_3 in der Kälte allmählich, in der Wärme rascher. Schöne, farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende, grosse, diamantglänzende Tafeln, in einer Atm. von NH_3 haltbar, selbst bei Luftabschluss allmählich zersetzlich, wird an der Luft matt, am Lichte grauschwarz unter Entwickelung von etwas SO_2; sehr llösl. in H_2O, wird in Lsg. allmählich schon in der Kälte unter Abscheidung von Hg, Entwickelung von SO_2 und Bildung von H_2SO_4 zersetzt, bei Gegenwart von NH_3 auch beim Kochen nicht zersetzt. H_2SO_4 entwickelt SO_2 und fällt einen weissen Niederschlag; HNO_3 fällt in der Kälte einen weissen, beim Erwärmen unter Bildung rother Dämpfe sich vollständig lösenden Niederschlag; KOH fällt unter Entwickelung von NH_3 weisses $(NHg_2)SO_3.HgSO_3.H_2O$; $Pb(NO_3)_2$ fällt in der Kälte einen weissen, beim Kochen grau und schwarz werdenden Niederschlag, zuletzt entsteht Bleiamalgam; $CuSO_4$ fällt in der Kälte nicht, beim Kochen scheidet sich plötzlich Kupferamalgam ab; $AgNO_3$ fällt in der Kälte weiss, beim Kochen wird der Niederschlag unter Entwickelung von SO_2 rasch gelb, braun, schwarz; zuletzt entsteht Silberamalgam; $AuCl_3$ gibt beim Kochen Goldamalgam, $PtCl_4$ beim Kochen einen dunkelbraunen, bei Ueberschuss des Doppelsalzes schwarzen Niederschlag (Hirzel, Z. Ph. 1850, 6, 17).

$HgSO_3.HgSO_3.4H_2O$ bildet sich aus $2HgSO_3.2HgO.H_2O$ durch Na_2SO_3 unter momentanem Aufbrausen durch entweichendes SO_2 und vorübergehender Schwärzung des weissen Salzes, wird durch Schütteln des Niederschlages mit der Flüss. wieder weiss (Divers und Shimidzu l. c.).

$Hg_2SO_3.HgSO_3.HgO$ entsteht beim allmählichen Zusatz von SO_2-Lsg. zu $2HgSO_3.2HgO.H_2O$, auch aus Hg_2O-Salzen durch SO_2, Sulfite. Schwarzer, flockiger, voluminöser Niederschlag, unlösl. in H_2O, feucht sehr unbeständig, trocken einige Zeit haltbar, entwickelt allmählich SO_2, hinterlässt Hg und Hg_2SO_4. Bei 80° erfolgt die Zersetzung rascher, beim Erhitzen mit H_2O stürmisch unter Bildung von Hg und H_2SO_4; HCl gibt Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, Hg und SO_2, verd. H_2SO_4 und HNO_3 sind ohne Wirkung (Divers und Shimidzu l. c.).

Mercurosulfat.

Hg_2SO_4; MG. 495,42; 100 Thle. enthalten 83,88 Hg_2O, 16,12 SO_3.

Geschichtliches. Die Darstellung des Hg_2SO_4 oder $HgSO_4$, was nicht klar ersichtlich ist, kannte Johann de Rocquetaillade im 14. Jahrh. (Kopp, Gesch. **4.** 188).

Vorkommen. Wurde auf den Ziegeln eines Idrianer Hg-Ofens in Form von kleinen, wasserhellen Kryst. einmal beobachtet (Seyfriedsberger, Z. Kryst. **17.** 433).

Bildung. Beim Erhitzen von Hg mit konz. H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2; überschüssige H_2SO_4 veranlasst Bildung von $HgSO_4$. Wird 1 Thl. Hg mit $^1/_2$ bis 1 Thl. H_2SO_4 so lange erh., dass noch etwa die Hälfte Hg als Metall vorhanden, dann abgegossen und von der H_2SO_4 durch Waschen mit H_2O befreit, so ist das Salz rein. Statt H_2SO_4 kann zweckmässig bis zum S. erw. $H_2S_2O_7$ benutzt werden; bei Abwesenheit von viel SO_3 in der Säure erstarrt Alles beim Abkühlen zur festen Masse, beim Eingiessen in H_2O scheiden sich Hg und Hg_2SO_4 ohne Entwickelung von SO_2 ab. Das Verhältniss zwischen Hg und $H_2S_2O_7$ ist derart zu wählen, dass möglichst wenig SO_3 unverbunden bleibt, doch ist auch ein Ueberschuss von Hg zu vermeiden; ist nach dem Waschen mit H_2O rein (Divers und Shimidzu, Soc. **47.** 636). — Beim Zusammenreiben von 18 Thln. $HgSO_4$, 11 Thln. Hg und 6 Thln. H_2O unter Wärmeentwickelung (Planche, A. ch. **66.** 168). — Durch Fällen einer $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit H_2SO_4 oder Na_2SO_4 und Waschen mit wenig kaltem H_2O.

Eigenschaften. Schweres, weisses Krystallmehl, auch kleine, monokline, kreuz- oder büschelförmig verwachsene Prismen (Städeler, A. **87.** 129); schmilzt in schwacher Glühhitze (Gay-Lussac, N. Gehl. **4.** 469) zur tiefrothbraunen Flüss., erstarrt zur weissen, krystallin. Masse (Städeler l. c.); zerfällt beim Schmelzen in Hg, SO_2 und O, neben wenig $HgSO_4$ und SO_3 (Gay-Lussac); wird am Lichte bald grau, wahrscheinlich in Folge Bildung von $HgSO_4$ (Städeler). O_3 oxydirt es vollständig (Mailfert, C. r. **94.** 860, 1168), H_2O zersetzt beim Kochen in $HgSO_4$ und ein schmutziggelbes Gemenge von Hg und $3HgO.SO_3$ (Rose); dabei wird eine mit der Menge des gelösten Salzes wachsende Menge freier H_2SO_4 gebildet (Le Chatellier, C. r. **100.** 737). Lösl. in heisser H_2SO_4, scheidet sich daraus beim Abkühlen zum Theil krystallinisch aus, der in Lsg. gebliebene Rest wird durch H_2O gefällt; lösl. in verd. HNO_3, daraus durch verd. H_2SO_4 fast vollständig fällbar (Wackenroder, A. **41.** 319).

$Hg_2H_2(SO_4)_2$, bei jahrelanger Einwirkung von konz. H_2SO_4 mit einer Spur HNO_3 auf Hg in rhombischen Prismen krystallisirendes, hygroskopisches Salz (Bloxam, Ch. N. **42.** 163).

Mercurisulfat.

$HgSO_4$: MG. 295.62; 100 Thle. enthalten 72.99 HgO. 27.01 SO_3.

Geschichtliches. Vergl. bei vorigem.

Vorkommen. Neben Hg_2SO_4 auf Ziegeln eines Idrianer Ofens in kleinkugeligen, nierenförmigen Massen (Seyfriedsberger l. c.).

Bildung. Durch Abdampfen von Hg mit H_2SO_4 bis zur Trockne unter Entwickelung von SO_2 und Verflüchtigung der überschüssigen H_2SO_4 (Geiseler, N. Br. Arch. 14. 115); durch Abdampfen von HgO mit verd. H_2SO_4 (Geiseler l. c.); wird beim Eindampfen der Lsg. in überschüssiger H_2SO_4 krystallin. erhalten; auch aus dem Filtr. des mit heissem H_2O abgeschiedenen $3HgO.SO_3$ (Eissfeldt, A. P. [2] 76. 16).

Eigenschaften. Weisse, undurchsichtige Masse, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen (Eissfeldt l. c.). Färbt sich bei jedesmaligem Erhitzen gelb, dann roth (Mohr, A. 31. 180), bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, in Hg, Hg_2SO_4 und SO_2 (Mohr l. c.). Wird durch H_2O in $3HgO.SO_3$ und ein gelöst bleibendes saures Salz zersetzt (Phillips, Phil. Mag. 10. 206; Geiseler l. c.). Bei 12° geht die Zersetzung bis zu einem Gehalte von 67 g freier H_2SO_4 im Liter Flüss., darüber hinaus wird das Salz unzersetzt gelöst; in höherer T. greift die Lsg. wieder das Salz an und färbt sich gelb; die Anwesenheit einer anderen Säure ist ohne Einfluss (Ditte, Pharm. J. Trans. [3] 5. 888). H_2O zersetzt nicht unter Bildung von $3HgO.SO_3$ und eines sauren Salzes, sondern es entsteht freie H_2SO_4, mit viel H_2O bleibt nur eine Spur Hg in Lsg. (Cameron, Analist 1880. 144); die Zerlegung ist im Gegensatze zu Ditte (l. c.) keine Dissociationserscheinung, die vollständige oder unvollständige Zersetzung nicht abhängig von der Verdünnung; $3HgO.SO_3$ entwickelt mit H_2SO_4 Wärme, $HgSO_4$ dagegen absorbirt Wärme, das basische Salz kann sich somit als solches nicht lösen; die Menge der die Zersetzung des Salzes verhindernden H_2SO_4 wächst anfangs mit der Menge des gelösten Salzes, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; die Zerlegung des $HgSO_4$ ist nie vollständig (Le Chatellier, C. r. 98. 675). HCl-Gas wird nicht in der Kälte, dagegen bei mässigem Erwärmen absorbirt, in Folge der Wärmeentwickelung ein Theil als $HgCl_2$ verflüchtigt, der Rest bleibt neben H_2SO_4 zurück (Mohr l. c.; Kane, A. 19. 5); es tritt keine Zersetzung in $HgCl_2$ und H_2SO_4 ein, sondern Vereinigung zu einer schmelzbaren, ohne Zersetzung flüchtigen, in schönen, weissen Nadeln sublimirenden Verbindung, die ohne Abscheidung von basischem Salze in H_2O lösl., deshalb wohl $HgCl_2.H_2SO_4$ ist; dieselbe entsteht auch aus $HgCl_2$ und H_2SO_4 (Ditte, C. r. 87. 794); HCl in Lsg. verhält sich wie gasförmige (Mohr; Ditte). NaCl setzt sich damit auf trockenem, wie nassem Wege zu $HgCl_2$ und Na_2SO_4 um (Mialhe, A. ch. [3] 5. 176). HBr gibt eine der KCl-Verbindung analoge als aus weissen, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, das in H_2O ohne Bildung von basischem

Salze lösl. ist (Ditte l. c.). HJ gibt mit $HgSO_4$ zusammengerieben sofort HgJ_2 und H_2SO_4 (Mohr); mit HJ existirt keine den HCl- und HBr-Verbindungen analoge (Ditte l. c.). Kohle entwickelt beim Erhitzen unter Abscheidung von Hg gleiche Vol. CO_2 und SO_2 (Gay-Lussac, J. pr. **11.** 70).

$HgSO_4.H_2O$ entsteht beim Ueberschichten von $HgSO_4$ mit einer eben hinreichenden Menge H_2O unter anfänglicher Gelbfärbung; nach einigen Stunden entstehen farblose, glänzende, mehrere Linien lange, quadratische Säulen. Mehr H_2O gibt ein gelbes krystallin. Salz (Eissfeldt l. c.).

Ueber die Existenz eines sauren Sulfates in Lsg. vergl. bei $HgSO_4$, Zersetzung durch H_2O.

3**$HgO.SO_3$**, basisches Salz, war schon Basilius Valentinus bekannt, wurde in der Paracelsischen Schule mineralischer Turbith oder Turpeth genannt; diese Bezeichnung wurde aber auch für andere Substanzen gebraucht (Kopp, Gesch. **4.** 189). Entsteht durch Zersetzung von $HgSO_4$ mit grösseren Mengen H_2O, am besten mit heissem; durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit Na_2SO_4 in der Wärme. Lebhaft citronengelbes Pulver, das sich bei jedesmaligem Erhitzen roth färbt; SG. 6,444 (Wattson). Lösl. in 2000 Thln. kaltem H_2O, 600 Thln. von 100° (Fourcroy, A. ch. **10.** 307); bei 100° getrocknetes Salz löst sich in 43478 Thln. H_2O, frisch gefälltes in 32258 Thln. (Cameron l. c.). Cl zersetzt in der Kälte sehr langsam (Pelouze), HCl vollständig in $HgCl_2$ und H_2SO_4 (Mohr, Commentar **1863.** 336), KOH entzieht nur langsam die H_2SO_4 (Donovan).

4**$HgO.SO_3$** entsteht bei der Einwirkung von starker HNO_3 auf $3HgO.SO_3$ unter theilweiser Lsg. desselben und Umwandlung des ungelösten in ein weisses Pulver; wird von H_2O wieder in $3HgO.SO_3$ übergeführt (Hopkins, Sill. **18.** 364). Durch Erhitzen einer Lsg. von Na_2SO_4 mit $Hg(NO_3)_2$ soll ein gleich zusammengesetztes, basisches Salz in kleinen, durchsichtigen, gelben Rhomboëdern erhalten werden (Athanasesco, C. r. **103.** 271).

Verbindungen und Doppelsalze des $HgSO_4$. $HgSO_4 + HgCl_2$. Das für sich allein nicht schmelzbare $HgSO_4$ gibt mit $HgCl_2$ zusammen eine schmelzbare Masse, vielleicht eine Verbindung (Mohr, A. **31.** 183).

$2HgSO_4.HgCl_2.2NH_4Cl$ entsteht beim Kochen von weissem, unschmelzbarem Präcipitat mit H_2SO_4-haltigem H_2O bis zur vollständigen Lsg. und Eindampfen zur Krystallisation nach: $2NHg_2Cl.NH_4Cl + 4H_2SO_4 = 2HgSO_4.HgCl_2.2NH_4Cl + HgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Weisse Blättchen; zersetzt sich mit H_2O unter Gelbfärbung; KOH entwickelt NH_3, Ae. zieht alles $HgCl_2$ aus (Kosmann, A. ch. [3] **27.** 238).

$HgSO_4.HgJ_2$ bildet sich beim Erhitzen von Hg_2J_2 mit H_2SO_4 unter Entwickelung von SO_2; auch aus HgJ_2 und H_2SO_4 neben SO_2 und J-Dampf; beim Abkühlen der heissen Lsg. in weissen, perlmutterglänzenden Kryst. (Souville, J. Pharm. **26.** 474; Riegel, J. Ph. **11.** 396); wird beim Erhitzen, auch durch H_2O in die Komponenten zersetzt, durch Alk. (Souville), auch durch Ae. (Riegel) nicht zersetzt.

$HgSO_4, 2HgS$ wird beim ganz schwachen Erwärmen von $Hg(NO_3)_2$. 2HgS mit H_2SO_4 vom SG. 1,84 neben SO_2 erhalten; die weisse Verbindung ist mit kaltem H_2O zu waschen (Barfoed, J. **1864.** 282);

auch durch trockene Dest. von $Hg(NO_3)_2.2HgS$ unter Entwickelung von N_2O_4 und Hg-Dämpfen als weisser, zum Theil unzersetzt sublimirbarer Rückstand (Kessler. P. A. [2] 6. 615).

$HgSO_4.HgO.HgS$ entsteht bei der unvollständigen Fällung der Lsg. von $HgSO_4$ in H_2SO_4 mit H_2S (Rose); durch Zusatz von H_2S-Wasser zu dieser Lsg., bis kein weisser Niederschlag mehr entsteht (Jacobson. P. A. 68. 410); beim Auswaschen mit H_2O bleibt der Niederschlag weiss, wird bei 100° schwach gelblich, ebenso beim Auskochen mit H_2O, bleibt dann bei 100° unverändert; HCl, H_2SO_4, HNO_3 lösen, besonders beim Erwärmen, etwas auf; $HCl + HNO_3$ oxydiren beim Erwärmen rasch. KOH färbt in der Kälte röthlichgelb, in der Wärme braunroth, Na_2CO_3 in der Kälte gelblich, in der Wärme schwarz (Jacobson l. c.).

$2HgSO_4.HgS$ fällt aus der Lsg. von frisch gefälltem HgS in konz. $Hg(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit H_2SO_4 oder Alkalisulfat als weisser Niederschlag (Palm. Russ. Pharm. Zeitschr. 1862. 149).

$HgSO_4.3HgS$ wird aus $Hg_2(NO_3)_2$ mit $H_2S_4O_6$ (Wackenroder. A. 60. 190), am besten durch Eingiessen der Hg-Lsg. in die Lsg. von $H_2S_4O_6$, nicht umgekehrt, erhalten, weil der Niederschlag so dargestellt sich besser absetzt und leichter auszuwaschen ist. Der beigemengte S ist nach dem Trocknen durch CS_2 zu entziehen. Bildung erfolgt nach: $Hg_2(NO_3)_2 + H_2S_4O_6 = Hg_2S_4O_6 + 2HNO_3$ und $2Hg_2S_4O_6 + 2H_2O = Hg_4S_4O_4 + 2H_2SO_4 + SO_2 + S$, wobei die freiwerdende HNO_3 die SO_2 zu H_2SO_4 oxydirt. Rein gelb, unlösl. in H_2O, am Lichte auch bei 120° beständig, bildet bei Gegenwart von Spuren von $H_2S_4O_6$ am Lichte, auch bei 50° schwarzes HgS; gegen Säuren sehr beständig. Br-haltige HCl löst, H_2S bildet HgS, HNO_3 führt in $3HgSO_4.HgS$ über, Königswasser löst, basische Körper, auch Jodüre, $Ba(NO_3)_2$ führen in HgS über (Spring, A. 199. 116).

$2HgSO_4.2HgS$ entsteht durch Digestion von Zinnober mit $HgSO_4$-Lsg. als rother Körper (Palm l. c. 188).

$3HgSO_4.HgS$ bildet sich bei der Oxydation von $HgSO_4.3HgS$ mit HNO_3 als weisser Körper (Spring l. c.).

Spring (l. c.) leitet die Konstitution der Sulfidsulfate von zwei ringförmigen Ketten mit 3 resp. 4 Hg- und S-At. ab und schreibt:

```
Hg—S—Hg             Hg—SO4—Hg           Hg—SO4—Hg
|     |             |       |           |       |
S—Hg—SO4            S—Hg—SP4            SO4—Hg—SO4
```

Verb. von Barfoed und Kessler — Verbindung von Palm — gewöhnl. Sulfat entsprechend dem mineralischen Turbith $3HgO.SO_3$

```
Hg—S—Hg—SO4          Hg—S—Hg—SO4
|          |         |          |
S—Hg—S—Hg            SO4—Hg—S—Hg
```

trithiobasisches Sulfat von Spring — dithiobasisches Sulfat von Palm

```
Hg—S—Hg—SO4          Hg—SO4—Hg—SO4
|          |         |            |
SO4—Hg—SO4—Hg        SO4—Hg—SO4—Hg
```

monothiobasisches Sulfat von Spring — unbekannt

$3HgSO_4.K_2SO_4.2H_2O$ entsteht durch Lösen von $HgSO_4$ in H_2SO_4, Zusatz von K_2SO_4-Lsg., Erwärmen bis zum vollständigen Lösen des zuerst entstehenden Niederschlages, Zusatz von siedendem H_2O bis zur bleibenden Trübung und Erkalten des Filtr. Grosse, farblose, monokline Kryst. (Hirzel, Z. Pharm. **1850.** 6, 17).

$3HgSO_4.(NH_4)_2SO_4.2H_2O$ wird gebildet durch Fällen einer Lsg. von $HgSO_4$, auch von stark saurer (Gmelin) mit $(NH_4)_2SO_4$; $HgCl_2$ oder $Hg(NO_3)_2$ geben das Doppelsalz nicht (Fourcroy, A. ch. **14.** 34). Darstellung wie bei vorigem; grosse, am Lichte sich schwärzende, monokline Kryst. (Hirzel l. c.).

$Hg_2O.2HgO.SO_3$ entsteht durch mässiges Erwärmen des entsprechenden Nitrates mit Na_2SO_4 als in kaltem H_2O unlösl. Körper; HCl zersetzt unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 und in Lsg. gehendes $HgCl_2$ (Brooks, P. A. **66.** 63).

Mercurodithionat $Hg_2S_2O_6$ entsteht durch Lösen von frisch gefälltem Hg_2O in der Lsg. der Säure und Abdampfen in undeutlichen, farblosen Kryst., die beim Erhitzen in Hg, $HgSO_4$ und H_2SO_4 zersetzt, in kaltem H_2O wlösl., durch heisses geschwärzt werden. HNO_3 löst leicht, KOH fällt Hg_2O (Rammelsberg, P. A. **59.** 472).

Das HgO-Salz scheint nicht zu bestehen; HgO und $H_2S_2O_6$ zersetzen sich nach: $2HgO + H_2S_2O_6 = Hg_2SO_4 + H_2SO_4$ (Rammelsberg l. c.).

Quecksilber und Stickstoff.

Quecksilbernitrid.

Hg_3N_2.

Bildung. Beim Leiten von NH_3-Gas über bei 40 bis 50° getrocknetes HgO bis zur Sättigung bei gewöhnlicher T., Erhitzen bis höchstens 100° (Hirzel, Einwirkung des Quecksilberoxydes auf Ammoniak. Leipzig **1852.** 1; auch J. **1852.** 419), bis 150° (Plantamour, A. **40.** 115) während 2 bis 3 Stunden unter fortwährendem Ueberleiten des Gases, so lange noch H_2O entsteht, und Erkaltenlassen im Gase; enthält auch beim Erhitzen bis nicht über 120° durch verd. HNO_3 ausziehbares Hg (Plantamour), enthält keines, wohl aber O als $(NHg_2)_2O$, der erst bei 125° unter neuerlicher H_2O-Bildung abgegeben wird (Weyl, P. A. **121.** 601; **131.** 539). Bei 160° getrocknetes HgO wird von NH_3 selbst bei 150° nicht angegriffen (Hirzel); dabei entsteht ein Gemenge von wenig Hg_3N_2, Hg_2O und Hg (Plantamour).

Eigenschaften. Sehr lockeres, glanzloses, leberbraunes (Hirzel), dunkelflohgelbes Pulver (Plantamour). Am Lichte, auch an feuchter Luft allmählich zersetzlich, verpufft bei 400° mit grosser Heftigkeit (Warren, Ch. N. **55.** 155), durch Schlag mit weissem, blauroth gesäumtem Lichte fast so heftig wie NHJ_2, auch durch Reiben mit einem Glasstabe oder bei Einwirkung von konz. H_2SO_4 (Plantamour). H_2O führt in 24 Stunden in ein rein weisses Pulver über, an feuchter Luft

wird es schmutzig weiss, ist dann nicht explosibel, braust mit Säuren auf (Hirzel). HCl konz. zischt damit, löst beim mässigen Erwärmen vollständig (Hirzel). H_2SO_4 verd. zersetzt beim Kochen in lösl. $3HgSO_4.(NH_4)_2SO_4$ und unlösl. $3HgO.SO_3$ (Plantamour), wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rasch unter Bildung eines schweren, weissen, krystallin. Pulvers (Hirzel). NH_3 zersetzt in der Kälte nach längerer Zeit zu einem gelblichweissen Pulver, NH_4Cl löst beim Kochen unter Entwickelung von NH_3 vollständig, die Lsg. scheidet kleine, glänzende, Hg-haltige Krystallnadeln ab; $(NH_4)_2CO_3$ zersetzt schnell unter T.-Erhöhung (Hirzel); HNO_3 konz. löst bei 40° als $Hg(NO_3)_2$ und $(NH_4)NO_3$ (Plantamour), färbt unter T.-Erhöhung gelb, dann weiss, ohne Hg zu lösen (Hirzel). CO_2 ist trocken bei gewöhnlicher T. ohne Wirkung, feuchte CO_2 führt in einen CO_2-haltigen, weissen Körper über (Hirzel). KOH konz. wirkt in der Kälte langsam, beim Kochen rascher unter Gelbfärbung und Entwickelung von wenig NH_3 (Hirzel); festes KOH zersetzt ohne Verpuffung unter Bildung von NH_3 und Hg (Plantamour). CuO gibt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Explosion Hg und N (Plantamour); $HgCl_2$-Lsg. führt in einen graubraunen, später röthlichbraunen Körper über (Hirzel). Essig-, Oxal-, Weinsäure zersetzen beim Kochen (Hirzel).

Quecksilberammoniumverbindungen.

Die Zahl der bis vor Kurzem noch angenommenen Quecksilberammonverbindungen war eine sehr grosse, da jedoch die Analysen vielfach mit unreinen Substanzen oder Gemengen ausgeführt waren, so konnten bezüglich der Existenz vieler Verbindungen berechtigte Zweifel bestehen; die Konstitution derselben war mehr aus der empirischen Formel abgeleitet, als durch Reaktionen wirklich begründet. Man unterschied:

1. Quecksilberhalogenammoniakverbindungen $HgR_2.NH_3$;
2. Quecksilberhalogen- und Oxysäureverbindungen mit $2NH_3$, Mercuridiammoniumverbindungen $HgR_2.2NH_3$;
3. Mercuroammoniumverbindungen $(NH_2.Hg_2).R$ und
4. Mercuriammoniumverbindungen $(NH_2Hg).R$, in denen Hg_2 resp. Hg die Stellen von H_2 einnehmen sollten;
5. Oxydimercuro- $N(H_2.Hg_2.O.Hg_2).R$ und
6. Oxydimercuriammonverbindungen;
7. Oxytrimercuriammoniumverbindungen $N(H_2.Hg.O.Hg.O.Hg).R$;
8. Dimercuriammoniumverbindungen $NHg_2.R$.

Nach den neueren Untersuchungen von Barfoed (J. pr. [2] 39. 201) und Pesci (G. 21. II. 569) existiren Mercuroammonverbindungen überhaupt nicht, sondern sind Gemenge von Hg und den entsprechenden Mercuriammonverbindungen; nach Pesci (G. 20. 485) sind die Verbindungen $HgR_2.NH_3$ Gemenge von NHg_2R, HgR_2 und NH_4R; die Verbindungen $HgR_2.2NH_3$ Gemenge oder Verbindungen von NHg_2R und NH_4R; die Oxydimercuriammonverbindungen enthalten nur H_2O weniger und sind gleichfalls NHg_2-Verbindungen; die Oxytrimercuriammonverbindungen existiren gleichfalls nicht. Da nach Rammelsberg (A. B. 1888. 173) auch die Mercuriammoniumverbindungen

$NH_2.Hg.R$ in $NHg_2.R + NH_4.R$ aufzulösen sind, so bleiben als sicher bewiesen nur die Dimercuriverbindungen übrig; die Salze derselben mit den schon besprochenen Elementen folgen hier in der Reihenfolge der letzteren; die Verbindungen mit H_3PO_4 und CO_2 bei den Verbindungen des Hg mit P und C.

Die vom Anilin sich ableitenden Hg-Verbindungen haben abweichend von den Ammoniumverbindungen die Zusammensetzung $C_6H_5.NHg$ (Pesci, Rend. Acc. Lincei [5] **1.** 312).

Quecksilberammonium $Hg(NH_3)_2$ entsteht bei der Einwirkung von $(Na.NH_3)_2$ auf $HgCl_2$ im zugeschmolzenen **W**-förmigen Rohre als tiefblaue, lebhaft metallglänzende Flüss.; unter dem Drucke des aus $AgCl.2NH_3$ entwickelten NH_3 bei 12 bis 15° einen Tag lang haltbar (Weyl, P. A. **123.** 353).

Dimercuriammoniumoxyd $(NHg_2)_2O$ entsteht beim Entwässern von gelbem $(NHg_2)_2O.3H_2O$ im trockenen NH_3-Strome bei 100° und Lichtabschluss; bei zu langem Erhitzen entsteht Hg_3N_2. — Aus HgO und flüss. NH_3 und Erhitzen des entstehenden braunen Körpers im trockenen Luftstrom bei 100° zur Entfernung von H_2O und NH_3. Dunkelbraunes, in NH_3 unlösl. Pulver, das beim Erhitzen, durch Stoss, auch beim leichten Reiben in der Achatschale mit grosser Heftigkeit explodirt, mit H_2O nach längerer Zeit in gelbes $(NHg_2)_2O.3H_2O$, weiterhin unter Verlust von NH_3 in ein weisses, unlösl. Pulver übergeht; HCl-Gas zerlegt unter Wärmeentwickelung in $HgCl_2$ und NH_4Cl neben H_2O, HCl-Lsg. löst leicht und vollständig, ebenso HNO_3; trockene CO_2 ist ohne Wirkung. KOH, auch KCl geben beim längeren Kochen HgO und NH_3; mit viel CuO gemischt zersetzt es sich ohne Explosion (Weyl, P. A. **121.** 601). Das nach Hirzel dargestellte Hg_3N_2 soll mit $(NHg_2)_2O$ identisch sein (Weyl).

Dimercuriammoniumhydroxyde. $\mathbf{(NHg_2)_2O.H_2O}$ entsteht beim Entwässern von gelbem $(NHg_2)_2O.3H_2O$ im trockenen NH_3-Strome bei 80 bis 85° (Weyl l. c.); beim Trocknen des gelben Hydrates über H_2SO_4, P_2O_5, CaO ohne Verlust von NH_3, wie Weyl gefunden haben will (Rammelsberg, A. B. **1888.** 173). Hellbraunes, explosibles Pulver, das unter H_2O in $(NHg_2)_2O.3H_2O$, weiterhin in ein weisses, unlösl. Pulver übergeht; in HCl llösl. (Weyl). Verliert in höherer T., schon bei 100° NH_3, vermuthlich unter Bildung von $(NHg_2)_2O$, resp. Plantamour's explosiblem $Hg_3N_2 + HgO$; seine Konstitution kann durch die Formel $NHg_2.OH$ ausgedrückt werden (Rammelsberg l. c.).

$\mathbf{(NHg_2)_2O.2H_2O}$ wird beim Erhitzen von $(NHg_2)_2O.5H_2O$ auf 130°, auch aus braunem $(NHg_2)_2O.3H_2O$ als braunes Pulver erhalten. Unlösl. in H_2O, Alk., beim Erhitzen ohne Explosion zersetzlich. KOH zersetzt beim Schmelzen in Hg, HgO und N, KOH-Lsg., selbst konz. und beim Sieden, ist fast ohne Wirkung; NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4.NO_3$, auch Acetat und Oxalat lösen unter reichlicher NH_3-Entwickelung (Millon, A. ch. [3] **18.** 397).

$\mathbf{(NHg_2)_2O.3H_2O}$. a) Braunes. Entsteht beim Trocknen von $(NHg_2)_2O.5H_2O$ über H_2SO_4 (Millon l. c.); beim Erwärmen desselben auf 60° und mechanische Trennung des oberflächlich sich bildenden

weissen Karbonates (Hirzel, Einwirkung des HgO auf NH_3. Leipzig 1852. 6). Braunes Pulver (Millon), schwer, erdig (Hirzel); wird beim Erhitzen im Glasrohre unter Abgabe von H_2O erst braunschwarz, dann in höherer T. unter schwacher Verpuffung, Entwickelung von N_2O_3, bei raschem Erhitzen auch von Hg-Dämpfen zersetzt; in kalter HCl unlösl., beim Erwärmen ganz lösl., wird von HNO_3 in ein weisses, unlösl. Pulver verwandelt. An der Luft nimmt das feuchte Hydrat CO_2 auf, geht in weisses Karbonat über (Hirzel).

b) Gelbes. Wird erhalten durch Sättigen von gelbem HgO mit trockenem NH_3-Gas bei gewöhnlicher T.; unter höherem Drucke, wie bei der Zerlegung von $AgCl.2NH_3$ erfolgt die Bildung rascher; entsteht auch durch mehrstündiges Schütteln von HgO mit alkoholischem NH_3 und Trocknen im NH_3-Strome bei gewöhnlicher T. Bei Lichtausschluss dargestellt reingelb, sonst heller; zersetzt sich längere Zeit dem Lichte ausgesetzt unter Abscheidung von Hg, färbt sich beim raschen Erhitzen braun, explodirt dann heftig. H_2O nimmt daraus NH_3 auf, daneben bildet sich ein weisser, unlösl., beim Erhitzen nicht explosibler Körper, HCl löst als $HgCl_2$ und NH_4Cl, H_2SO_4 verd. verhält sich wie H_2O, über konz. H_2SO_4 wird unter Braunfärbung NH_3 abgegeben. HNO_3 wirkt wie HCl; aus der Luft wird, unter Abgabe von NH_3, CO_2 aufgenommen (Weyl l. c.).

$(NHg_2)_2O.5H_2O$ wird gebildet bei der Einwirkung von wässerigem NH_3 auf HgO in mässiger Wärme (Proust); gefälltes und getrocknetes HgO wird einige Tage bei gewöhnlicher T. digerirt oder mit NH_3-Lsg. zum Sied. erh. (Kane, P. A. **42**. 383); kryst., durch Glühen dargestelltes HgO wird nur langsam angegriffen, ist nach 5 bis 6 Tagen noch nicht so hell gefärbt, wie frisch gefälltes, das momentan viel heller wird; das NH_3 soll frisch über CaO dest., ganz frei von HCl und CO_2 sein, die Gefässe auch ganz damit gefüllt werden, um Bildung von Karbonat zu vermeiden (Millon l. c.); bildet sich auch durch Kochen von HgO mit NH_3-Lsg. im langhalsigen Kolben durch mehrere Stunden (Hirzel l. c.); durch Digestion von frisch gefälltem HgO mit CO_2-freiem NH_3 während mehrerer Tage, Dekantiren, Waschen des Körpers mit Alk., dann Ae. und Trocknen (Gerresheim, A. **195**. 373). — Beim Erwärmen eines sog. $N(H_2Hg_2O)$-Salzes mit viel KOH oder NaOH (Millon).

Eigenschaften. Hellgelbes (Proust, Plantamour, A. **40**. 120), gelbweisses (Kane) Pulver; aus H_2O, worin es nur wlösl. ist, in mikroskopischen Kryst., wurde bei langem Stehen von HgO mit NH_3 einmal in grösseren, gelben, doppelbrechenden, anscheinend rhombischen Kryst. erhalten (Gerresheim l. c.); soll nur 4 Mol. H_2O enthalten (Gerresheim). Am Lichte zersetzlich (Millon), färbt sich etwas grau (Gerresheim l. c.), verknistert beim Reiben im Mörser ohne Explosion (Millon, Gerresheim), auf glühenden Kohlen verpufft es mitunter mit starkem Knalle (Proust, Kane, Millon), geht beim Trocknen über H_2SO_4, auch beim Erwärmen auf 60° (Hirzel), beim Erwärmen auf 50 bis 60° (Gerresheim) in braunes $(NHg_2)_2O.3H_2O$ über; gibt bei 130° das Hydrat mit $2H_2O$ (Millon), wird bei vorsichtigem Erhitzen im Röhrchen unter Bildung von NH_3, N und H_2O, später von Hg-Dampf und O (Kane), bei schnellem Erhitzen unter Explosion zersetzt (Gerresheim). Unlösl. in H_2O, Alk. (Millon); unlösl. in

Alk., Ae. und anderen Lösungsmitteln, lösl. in 13000 Thln. H_2O von 17°, in 1700 Thln. von 80° (Gerresheim); vereinigt sich mit Säuren zu Salzen (Millon). HCl gibt anfangs ein Salz, überschüssige HCl löst unter Bildung von $HgCl_2$ und NH_4Cl, H_2SO_4 verd. gibt unlösl. Sulfat, konz. entzieht H_2O, färbt braun, zersetzt beim Erwärmen (Gerresheim l. c.); NH_3-Lsg. löst nur Spuren (Millon), beim Erhitzen im trockenen NH_3-Strome auf 150° entsteht ein zimmetbraunes Pulver, das auf Pt-Blech erh. in rothes HgO, NH_3 und H_2O zerfällt (Plantamour l. c.); HNO_3 gibt unlösl. Nitrat (Gerresheim l. c.). CO_2 wird aus der Luft aufgenommen (Millon), CS_2 vereinigt sich zum braunen Salz (Gerresheim). KOH ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Kochen erfolgt unvollständige Zersetzung (Millon), ist auch in der Wärme ohne merkliche Einwirkung (Gerresheim l. c.); gegen NH_4-Salze verhält es sich wie das Hydrat mit $2H_2O$ (Millon). Essigsäure im Ueberschuss bildet das lösl. Acetat, aus der Lsg. fällen die meisten Salze mit Alkalien die in verd. $C_2H_4O_2$ unlösl. Salze von NHg_2 (Gerresheim l. c.).

Dimercuriammoniumchlorid NHg_2Cl entsteht aus dunkelbraunem, durch Zusammenschmelzen bereitetem $HgCl_2.3HgO$ bei der Einwirkung von flüss. NH_3 nach: $HgCl_2.3HgO + 2NH_3 = 2NHg_2Cl + 3H_2O$; aus $(NHg_2)_2O.H_2O$ mit kalter, alkoholischer HCl (Weyl l. c.); aus $(NHg_2)OH$ mit der berechneten Menge HCl (Rammelsberg, A. B. **1888.** 173); aus $(NHg_2)_2O.5H_2O$ mit NaCl (Gerresheim l. c.; Rammelsberg l. c.); aus $NHg_2Cl.NH_4Cl$, unschmelzbarem Präcipitat, und $NHg_2Cl.3NH_4Cl$, schmelzbarem Präcipitat, beim Kochen mit H_2O oder mit KOH (Rammelsberg l. c.).

Gelbes Pulver, das bei 300° plötzlich in Hg, Hg_2Cl_2 und N zerfällt. H_2O zersetzt auch beim Kochen nicht, verd. kalte HCl löst erst nach längerer Zeit, KOH-Lsg. gibt in der Kälte KCl und ein gelbes Pulver, das mit alkoholischem NH_3 ausgewaschen nach dem Trocknen beim raschen Erhitzen explodirt; in der Wärme zersetzen Lsgn. von KOH oder KCl unter Bildung von NH_3 und HgO resp. $HgCl_2$ (Weyl l. c.).

$NHg_2Cl.H_2O$ wird nach der von Kane (P. A. **42.** 367) aufgestellten Formel als Oxydimercuriammoniumchlorid $NH_2(Hg.O.Hg)Cl$ bezeichnet; nach Pesci (G. **20.** 485) ist das H_2O nicht im NH_4-Rest enthalten, dieser ist vielmehr NHg_2. — Bildung. Bei der Zersetzung von $NHg_2Cl.NH_4Cl$, weissem, unschmelzbarem Präcipitat, oder von $NHg_2Cl.3NH_4Cl$, weissem, schmelzbarem Präcipitat, mit siedendem H_2O, auch mit KOH (Kane l. c.; vergl. auch André, C. r. **108.** 233, 290, 1108, 1164); beim Ueberleiten von trockenem NH_3 bei 150° über $HgCl_2.3HgO$ (Ullgren, P. A. **42.** 385); bei der Zersetzung von Weyl's $2HgCl_2.4NH_3$, d. i. $NHg_2Cl_2.3NH_4Cl$ mit kochendem H_2O (Weyl, P. A. **131.** 547). — Hellgelbes, schweres Pulver, nach raschem Trocknen körnig, entwickelt beim allmählichen Erhitzen NH_3, N und H_2O, weiterhin sublimiren Hg und Hg_2Cl_2; es bleibt kein HgO zurück (Kane); in H_2O sehr wlösl., lösl. in HCl (Kane), durch kochende Lsgn. von KCl und NaCl in $HgCl_2$ und NH_3 zersetzt (Rammelsberg, P. A. **48.** 181), durch KJ gleichfalls so zersetzt (Rammelsberg). K_2S gibt HgS und NH_3 (Ullgren), HNO_3 löst es (Kane), entwickelt damit N_2O_3 (Ullgren), KOH entwickelt kein NH_3 (?), verändert nur etwas die Farbe (Kane, Ullgren).

$NHg_2Cl.NH_4Cl$, weisser, unschmelzbarer Präcipitat, wurde wahrscheinlich von Raymund Lull zuerst dargestellt; die Verschiedenheit des nach Lull's Methode und des durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit NaCl erhaltenen Präparates kannte Kunkel, die Fällung von $HgCl_2$-Lsg. mit NH_3 Lemery, verwechselte aber den Körper mit Hg_2Cl_2; den weissen unschmelzbaren und schmelzbaren Präcipitat lehrte Wöhler (A. **26**. 203) unterscheiden (Kopp, Gesch. **4**. 194).

Bildung. Durch Fällung von $HgCl_2$-Lsg. mit einem geringen Ueberschuss von NH_3 (Kane, Phil. Mag. **8**. 495; **11**. 458; P. A. **42**. 367; A. **18**. 135, 188): durch Eingiessen der $HgCl_2$-Lsg. in einen grossen Ueberschuss von NH_3 (Millon, A. ch. [3] **18**. 392); der Niederschlag ist mit wenig kaltem H_2O zu waschen, zwischen Papier zu pressen und in gelinder Wärme zu trocknen; bei langem Waschen färbt es sich gelblich durch sog. $N(H_2.Hg_2O).Cl$ (Kane), nach der jetzigen Ansicht in Folge Zersetzung des Doppelsalzes und Bildung von NHg_2Cl.

Eigenschaften. Weisses, ziemlich leichtes Pulver von erdigem, hintennach metallischem Geschmack (Fourcroy), zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen in NH_3 und $2NHg_2Cl.HgCl_2$, bei stärkerem Erhitzen nach: $3NHg_2Cl.NH_4Cl = 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 + N_2$ (Kane). Cl als Gas entwickelt allen N als solchen und bildet $HgCl_2$ (Schwarzenbach, Ch. C. **1862**. 751), gepulvertes $NHg_2Cl.NH_4Cl$ erh. sich mit Cl-Gas, es tritt eine Explosion oder häufiger eine Feuererscheinung mit ziemlich lange anhaltender, grünleuchtender Flamme ein (Schwarzenbach, B. **1875**. 1231). HCl bei 100° und darüber über trockenen Präcipitat geleitet, bildet $HgCl_2$ und NH_4Cl, jedoch kein H_2O (Ullgren, P. A. **42**. 385), in wässeriger HCl ist er in Form derselben Salze lösl. Siedende, konz. Lsg. von NaCl gibt NH_3 und $HgCl_2$ (Rammelsberg, P. A. **48**. 182), siedende, konz. Lsg. von NH_4Cl wirkt lösend (Brett). $CuCl_2$-Lsg. zersetzt nach: $3NHg_2Cl.NH_4Cl + 8CuCl_2 + 6H_2O = 6HgCl_2.NH_4Cl + 2(CuCl_2.3CuO)$ (Kane, A. ch. **73**. 382). Br in Substanz oder in alkoholischer Lsg. entwickelt den gesammten N als solchen (Schwarzenbach l. c.), verhält sich dem Cl ähnlich (Schwarzenbach, B. **1875**. 1231). HBrO und die Lsgn. ihrer Alkalisalze zersetzen nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung wie J bei Gegenwart von H_2O (Flückiger, B. **1875**. 1619). J und Präcipitat trocken mit einander verrieben explodiren nicht, weder beim Reiben noch durch Schlag, bilden aber HgJ_2 (Schwarzenbach, Ch. C. **1862**. 751); beim heftigstem Reiben von 3 Thln. Präcipitat und 4 Thln. J tritt anfangs keine Veränderung ein, nach einiger Zeit erfolgt Verpuffung, J und N entweichen, der Rückstand ist in Folge der T.-Erhöhung gesintert (Flückiger l. c.); aus Präcipitat und J, die mit Alk. befeuchtet werden, bildet sich zuerst HgJ_2, nach einiger Zeit tritt heftige Explosion ein (Schwarzenbach, Ch. C. **1862**. 751); wird statt mit Alk. mit CS_2, $CHCl_3$, Propyl- oder Amylalk., Glycerin durchtränkt, so tritt bei Anwendung von 5 J auf 2 Präcipitat selbst in 24 Stunden keine Explosion ein, bei Anwendung von 6 J auf 2 Präcipitat und Befeuchten mit $CHCl_3$ oder Amylalk. dagegen in der Flüss. starkes Knallen (Schwarzenbach, B. **1875**. 1231); ein mit H_2O befeuchtetes Gemenge von Präcipitat und J verknistert, die Reaktion kann ausgedrückt werden durch: $9NHg_2Cl.NH_4Cl + 24J = 6HgCl_2 + 12HgJ_2$

$+ 6NH_4Cl + 4NH_3 + 8N$; etwas NHJ_2 tritt intermediär auf (Flückiger l. c.); Bildung von NHJ_2 erfolgt bei Anwendung von Alk. immer, kann aber durch Zusatz von etwas Phenol verhindert werden; daneben entsteht auch nicht unbeträchtlich CHJ_3 (Rice, Pharm. J. Trans. [3] **6.** 765); KJ in wässeriger Lsg. bildet HgJ_2 und NH_3 (Kane). S und Präcipitat zu gleichen At. gemischt färben sich bei 150° gelb, entwickeln dann einen purpurrothen Dampf von Soubeiran's Chlorschwefelammoniak (Schwarzenbach, J. **1864.** 285); BaS-Lsg. gibt HgS und NH_3 (Kane); H_2SO_4 verd. führt beim Kochen unter Lsg. in $2HgSO_4.HgCl_2.2NH_4Cl$ über (Kosmann, A. ch. [3] **27.** 238). NH_3 ist ohne Wirkung (Kane). HNO_3 löst unter Bildung von $Hg(NO_3)_2$ und NH_4NO_3 (Fourcroy), $NH_4.NO_3$ in heisser Lsg. löst gleichfalls. HCN löst es (Hennel, Quart-J. of Sc. **18.** 297); über Zersetzung beim Kochen mit $K_2Pt(CN)_6$ siehe Schwarzenbach (J. **1862.** 219). KOH, ebenso $Ca(OH)_2$, entwickelt beim Kochen die Hälfte des N als NH_3 (Kane); dies der Grund der neuen Formel von Rammelsberg (A. B. **1888.** 173). Beim Kochen mit C_2HKO_4 scheidet sich unter Entwickelung von CO_2 unlösl. $C_2Hg_2O_4$ ab; das Filtr. scheidet im Sonnenlichte Hg_2Cl_2 ab. Ueber die komplizirten Zersetzungen mit Essigsäure und saurem Kaliumtartrat vergl. Kosmann (l. c.); über Zersetzung mit C_2H_5J siehe Sonnenschein (A. **101.** 20), mit $C_5H_{11}.SH$ Wagner (J. pr. **53.** 378).

Hierher gehört auch das sogen. Mercuroammoniumchlorid, Quecksilberchlorüramidul von Kane (P. A. **42.** 330). Der bei Einwirkung von NH_3 auf Hg_2Cl_2 angeblich nach: $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2.Hg_2Cl + NH_4Cl$ entstehende schwarze Körper ist nach Barfoed (J. pr. [2] **39.** 201) $NH_2HgCl + Hg$, nach Pesci (G. **21.** II. 569) $NHg_2Cl.NH_4Cl + Hg_2$ entstanden nach: $2Hg_2Cl_2 + 4NH_3 = NHg_2Cl.NH_4Cl + 2NH_4Cl + 2Hg$. Schwarzes, getrocknet dunkelgraues Pulver (Kane), enthält die Hälfte des Hg als durch das Mikroskop nachweisbare Kügelchen (Pesci), verliert an der Luft ungefähr die Hälfte des Hg durch Verdunstung, wird dabei heller, selbst weiss (Barfoed), gibt beim Erhitzen im Glasrohre neben einer Spur H_2O viel N und NH_3, dann unter Erglimmen ein Sublimat von Hg und Hg_2Cl_2 (Gmelin); bis 82° an der Luft erh. oder beim Kochen mit H_2O, auch NH_3 unveränderlich; entwickelt wie $NHg_2Cl.NH_4Cl$ mit KJ den ganzen, mit KOH nur einen Theil des N (Kane); beim Kochen mit KOH bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung geht es in $(NHg_2Cl).H_2O + Hg_2$ über (Pesci). Das bei 100° getrocknete Pulver gibt beim Ueberleiten von HCl-Gas ein weisses Gemisch von Hg_2Cl_2 und NH_4Cl nach: $NH_2.Hg_2Cl + 2HCl = Hg_2Cl_2 + NH_4Cl$ (Ullgren, P. A. **42.** 392); nach der Auffassung Barfoed's und Pesci's nach: $NHg_2Cl.NH_4Cl + Hg_2 + 4HCl = 2Hg_2Cl_2 + NH_4Cl$.

$NHg_2Cl.3NH_4Cl$, weisser, schmelzbarer Präcipitat. Die Darstellung des Präcipitates mit Alkalikarbonaten bei Gegenwart von NH_4Cl soll von Lemery herrühren; die Unterscheidung von schmelzbarem und unschmelzbarem Präcipitat rührt von Wöhler, sowie von Kane her (Kopp, Gesch. **4.** 194).

Bildung. Beim tropfenweisen Zusatz von $HgCl_2$-Lsg. zu einem kochenden Gemenge von NH_4Cl und NH_3, so lange der Niederschlag

sich löst, und Krystallisation beim Abkühlen der Flüss. (Mitscherlich, J. pr. **19.** 453). Beim Kochen von $NHg_2Cl.NH_4Cl$-Lsg. mit NH_4Cl-Lsg. (Kane), beim Einleiten von CO_2 in eine mit 2 Thln. NH_4Cl versetzte Suspension von 1 Thl. $NHg_2Cl.NH_4Cl$ in 120 Thln. H_2O bis zur vollständigen Lsg. und Krystallisation (Krug, A. P. [2] **42.** 1). Bei der Einwirkung von flüss. NH_3 auf $HgCl_2$, wobei dieses sich löst, und Verflüchtigung des überschüssigen NH_3 (Weyl, P. A. **131.** 547). Der nach dem älteren Verfahren, nämlich durch Fällung einer Lsg. von $HgCl_2$ und NH_4Cl mit Alkalikarbonaten, entstehende Niederschlag hat keine konstante Zusammensetzung; vergl. bei Krug (l. c.), Hirzel (Z. Ph. **1853.** 3), Thümmel (A. P. [3] **25.** 245); über ein aus gleichen Mol. schmelzbaren und unschmelzbaren Präcipitats bestehendes Gemenge siehe bei André (C. r. **112.** 859).

Eigenschaften. Weisses Pulver (Kane), kleine Rhombendodekaëder (Mitscherlich); schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von N und NH_3 zur klaren, gelblichen Flüss. (Wöhler), sublimirt in höherer T. zum Theil als durchsichtige, gummiähnliche, zum Theil als weisse, undurchsichtige Masse, aus der H_2O $HgCl_2$ und NH_4Cl aufnimmt unter Hinterlassung von Hg_2Cl_2 (Kane); bei 135° unverändert, entwickelt bei 180° NH_3 und gibt ein weisses Sublimat, S. 300° (Duflos, N. Br. Arch. **23.** 311); die nach vollständiger NH_3-Entwickelung dunkel gewordene Flüss. erstarrt zur rothbraunen, faserigen Masse (Krug l. c.; Vahle, N. Br. Arch. **27.** 40); H_2O führt beim Kochen wie den unschmelzbaren Präcipitat in $NHg_2Cl.H_2O$ über, die Menge des aufgenommenen NH_4Cl ist jedoch viel grösser (Kane). Säuren, auch konz. Essigsäure, lösen auf (Weyl), J wirkt der Hauptsache nach entsprechend: $3(NHg_2Cl.3NH_4Cl) + 4J = 2HgCl_2 + Hg_2Cl_2 + 2HgJ_2 + 4NH_3 + 6NH_4Cl + N_2$ (Flückiger, B. **1875.** 1619), KOH zersetzt in der Kälte nicht, wohl aber beim Kochen unter Entwickelung von NH_3 (Weyl). Das von Weyl mit flüss. NH_3 dargestellte Präparat entwickelt schon in der Kälte mit KOH NH_3 unter Abscheidung eines gelben, dem $NHg_2Cl.H_2O$ sehr ähnlichen Körpers. Die Konstitution des schmelzbaren Präcipitats ist durch Rammelsberg (A. B. **1888.** 173) klargestellt worden. Mit $ZnCl_2.2NH_3$ bildet der schmelzbare Präcipitat Doppelsalze, deren empirische Formeln $HgCl_2.2ZnCl_2.6NH_2 + 0{,}5H_2O$ und $HgCl_2.4ZnCl_2.10NH_3 + 2H_2O$ sind (André, C. r. **112.** 995). Das von Rose (P. A. **20.** 158) aus sublimirtem Hg_2Cl_2 und NH_3-Gas oder Lsg. dargestellte schwarze Quecksilberchlorürammoniak $Hg_2Cl_2.2NH_3$ ist als ein Gemenge von schmelzbarem Präcipitat und Hg anzusehen (Barfoed l. c.).

$3NHg_2Cl + 2NH_4Cl + H_2O$ (?) wurde von Millon (A. ch. [3] **18.** 392) durch Eingiessen von siedender $HgCl_2$-Lsg. in einen grossen Ueberschuss von NH_3 und vollständiges Auswaschen mit kaltem H_2O als schwach gelbliches Pulver erhalten. Ob dieser, sowie ein ähnlicher Körper $5NHg_2Cl + NH_4Cl + 2H_2O$, die als Verbindungen von NH_2HgCl und $N(H_2Hg_2O)Cl$ angesehen wurden, wirklich als Verbindungen, nicht als Gemenge zu betrachten sind, bleibt derzeit fraglich.

$2NHg_2Cl.HgCl_2$ bleibt bei sehr gemässigtem Erhitzen von $NHg_2Cl.NH_4Cl$ bis zum Entweichen alles NH_3 und zur beginnenden Sublimation von Hg_2Cl_2 als kleine, rothe, dem HgO ähnliche Krystallschuppen

zurück, ist über dem Sied. des Hg nach: $2NHg_2Cl.HgCl_2 = 2Hg_2Cl_2 + Hg + N_2$ zersetzlich, in HCl ohne Gasentwickelung als $HgCl_2$ und NH_4Cl lösl., mit H_2O, verd. H_2SO_4, selbst konz. HNO_3, sowie Alkalien auch beim Kochen unveränderlich (Mitscherlich, J. pr. **19.** 453).

$NHg_2Cl + 2HgCl_2 + NH_4Cl$ (?) wurde von Millon (l. c.) auf Zusatz von wässerigem, verd. NH_3 zu einem grossen Ueberschuss von kalter $HgCl_2$-Lsg. als weisser, pulveriger, durch kaltes H_2O schon veränderlicher Niederschlag erhalten; wahrscheinlich ein Gemenge.

Das durch Erhitzen von $HgCl_2$ im trockenen NH_3-Strome (Rose, P. A. **20.** 161; Grouvelle, Schw. **33.** 433), durch Dest. von HgO mit NH_4Cl (Mitscherlich l. c.) dargestellte

$HgCl_2.NH_3$, das dem $HgCl_2$ gleicht, beim Erhitzen schmilzt und ohne Verlust von NH_3 sublimirt, sollte nach Pesci (G. **20.** 485) analog der entsprechenden J-Verbindung $3NHg_2Cl + 4HgCl_2 + 8NH_4Cl$ sein, entspricht jedoch keiner einfachen Umrechnung, dagegen würden $4HgCl_2.NH_3 = NHg_2Cl + 2HgCl_2 + 3NH_4Cl$ sein; wahrscheinlich ist auch dieser Körper ein Gemenge.

Die von Schmieder (J. pr. **75.** 136) aus $HgSO_4.2NH_3.H_2O$ mit verd. HCl dargestellte sogen. Oxytrimercuriammoniumverbindung $N(H_2Hg_3O_2).Cl$ existirt nach Pesci (l. c.) überhaupt nicht.

Dimercuriammoniumbromid $NHg_2Br.NH_4Br$. Nach Analogie mit den Cl-Verbindungen ist die von Mitscherlich (J. pr. **19.** 455) durch Fällen einer wässerigen $HgBr_2$-Lsg. mit NH_3 dargestellte Verbindung NH_2HgBr als ein dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechend zusammengesetzter Körper anzusehen. Weisses, in H_2O, Alk. unlösl., in NH_3 wlösl. Pulver; zerfällt beim Erhitzen in Hg_2Br_2, NH_3, N und H_2O (?) (Löwig, Mag. Pharm. **33.** 7); bei sehr vorsichtigem Erhitzen unter Entwickelung von viel NH_3, jedoch keinem N, in sublimirendes $HgBr_2.NH_3$ (?) und zurückbleibendes $2NHg_2Br.HgBr_2$; vergl. die entsprechende Cl-Verbindung.

$HgBr_2$ absorbirt in der Kälte kein NH_3; beim Schmelzen und Abkühlen in NH_3-Gas wird etwas weniger als $1NH_3$ aufgenommen (Rose, P. A. **20.** 160); H_2O entzieht der Verbindung NH_4Br und hinterlässt ein gelbes Pulver, das mit K_2S, nicht mit KOH NH_3 entwickelt (Rammelsberg, P. A. **55.** 248). Diese Angaben gestatten keine Deutung der Konstitution der Verbindung; vergl. bei $HgCl_2.NH_3$ und $HgJ_2.NH_3$.

Dimercuriammoniumbromat $NHg_2.BrO_3.H_2O$ bildet sich auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses von NH_3 zur wässerigen Lsg. von $Hg(BrO_3)_2$ als gelblichweisser, langsam sich absetzender Niederschlag, der beim Erhitzen, auch in kleinen Mengen, unter Abscheidung von Hg heftig explodirt; entwickelt beim Kochen mit KJ oder K_2S NH_3, mit KOH nur eine Spur (Rammelsberg, P. A. **55.** 82). Bisher als $N(H_2Hg_2O)BrO_3$ angesehen; ist wahrscheinlich jedoch wie die entsprechenden Verbindungen mit Cl um H_2O ärmer.

Der aus $Hg_2(BrO_3)_2$ durch NH_3 entstehende schwarze Körper, von dem Rammelsberg selbst schon einen Gehalt an metallischem Hg nachgewiesen hat, bedarf einer weiteren Untersuchung.

Dimercuriammoniumjodid NHg_2J entsteht bei der Einwirkung von flüss. NH_3 auf das durch Zusammenschmelzen dargestellte und gepulverte $HgJ_2.3HgO$ als braunes Pulver; durch Trocknen im Luftstrom bei 100°, dann bei 130° wasserfrei; aus $(NHg_2)_2O$ und wässeriger oder alkoholischer HJ entsteht es nicht. Zersetzt sich auch bei langsamem Erhitzen unter Explosion mit blauem Lichte; in H_2O unlösl., in HCl lösl., entwickelt mit Lsgn. von KOH und KCl NH_3 (Weyl, P. A. **121**. 601).

$NHg_2J.H_2O$. Bildung. Die bisher als Oxymercuriammoniumjodid bezeichnete Verbindung entsteht bei der Einwirkung von NH_3-Gas auf $HgJ_2.3HgO$ bei 180° nach: $HgJ_2.3HgO + 2NH_3 = 2N(H_2Hg_2O)J + H_2O$ (Rammelsberg, P. A. **48**. 170; Weyl l. c.). Beim Erwärmen von HgJ_2 mit einem grossen Ueberschuss von konz. NH_3 unter anfänglicher Weiss-, bei 60° Braun-, beim Kochen Dunkelfärbung nach: $2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = N(H_2Hg_2O)J + 3NH_4J$; ist nur bei öfterem Kochen mit frischem NH_3 rein, sonst $HgJ_2.NH_3$-haltig (Rammelsberg l. c.); auf Zusatz von wenig NH_3 zu einer Suspension von HgJ_2 in H_2O wird ein wechselndes Gemenge von $NHg_2J.H_2O$, $Hg_2J.NH_3$ und HgJ_2 erhalten (Nessler, Verhalten des HgJ_2 zu NH_3. Freiburg **1856**. 18). Beim Digeriren von $NHg_2Cl.H_2O$ mit KJ (Rammelsberg l. c.). Beim Fällen der Lsg. von $HgJ_2.2KJ$ mit KOH und verd. NH_3 bei Anwendung von wenig KOH als hellerer, von mehr KOH dunklerer, gelbbrauner, bei Ueberschuss von KOH kermesbraun werdender Niederschlag nach: $2HgJ_2.2KJ + 3KOH + NH_3 = N(H_2Hg_2O)J + 7KJ + 2H_2O$ (Nessler l. c.).

Braunes Pulver, mit einem Stich ins Purpurrothe. Gibt bei 128° etwas hygroskopisches H_2O ab, schmilzt bei Luftabschluss in höherer T. zur dunkelbraunen Flüss., zersetzt sich weiterhin unter Explosion mit blauem Lichte in HgJ_2, Hg, NH_3, N und H_2O; wird im HCl-Strom bei 100° unter Entwickelung von weissen Nebeln gelb, zersetzt sich in höherer T. in $HgJ_2.NH_3$, $HgCl_2$, NH_4J und NH_4Cl. Warme HCl-Lsg. löst zur farblosen Flüss., aus der HgJ_2 und $HgJ_2.HgCl_2$ kryst., KJ löst unter Entwickelung von NH_3 und Bildung von freiem KOH und $HgJ_2.2KJ$; mit K_2S- (Nessler), mit BaS-Lsg. wird aller N als NH_3 entwickelt; KOH zersetzt selbst beim Kochen nicht (Rammelsberg l. c.).

$NHg_2J.3NH_4J$, früher als Mercuridiammoniumjodid bezeichnet, von Pesci (G. **20**. 485) als die dem schmelzbaren Präcipitat analoge Verbindung erkannt. Entsteht bei der Absorption von NH_3-Gas durch HgJ_2 unter schmutzigweisser Färbung (Rose, P. A. **20**. 161); beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lsg. von HgJ_2 in trockenem Benzol (Colson, C. r. **115**. 657); bei der Einwirkung von flüss. NH_3 auf HgJ_2; aus der Lsg. in überschüssigem NH_3 als dichte, krystallin. Masse, die an feuchter Luft HgJ_2 abscheidet (Weyl, P. A. **131**. 546); beim Sättigen des Filtr. von $HgJ_2.NH_3$ mit NH_3, auch durch Einwirkung von in niedriger T. ges. NH_3-Lsg. auf HgJ_2, rascher bei Gegenwart von etwas KJ (Nessler l. c.).

Schmutzigweisse (Rose), dichte krystallin. Masse (Weyl), lange, weisse Nadeln (Nessler), durch Lösen in Ae., Verdunsten desselben im NH_3-Strome lange, spiessige Nadeln (Nessler); hellgelber, krystallin. Niederschlag (Colson l. c.). Zerfällt an der Luft, noch schneller im luftverd. Raume in HgJ_2 und NH_3. H_2O spaltet ebenso, NH_3-haltiges

H_2O färbt gelb, braun, wahrscheinlich unter Bildung von $NHg_2J.H_2O$, Alk. löst zum Theil unter Hinterlassung eines gelben oder braunen Rückstandes, in Lsg. gehen HgJ_2, NH_4J und $NHg_2J.3NH_4J$, das durch H_2O fällbar, jedoch bald roth wid; Ae. löst zum Theil unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes (Nessler). Hierher gehören wahrscheinlich auch die folgenden Doppelsalze mit CuJ_2.

$HgJ_2.CuJ_2.4NH_3$ entsteht bei der Einwirkung von Hg auf mit Alk. übergossene Kryst. von $CuJ_2.4NH_3.J_2$ als blaue Krystallmasse; aus alkoholischem NH_3 umkryst. blaue, glänzende, blätterige Prismen. Aus den warm gemischten Lsgn. von $CuSO_4.4NH_3$ und $HgJ_2.2KJ$, letzteres zweckmässig im Ueberschuss, kryst. ziemlich grosse, undeutlich ausgebildete, blaue, blätterige Prismen. Zersetzt sich bei 135° allmählich, mit H_2O leicht, durch Säuren unter Abscheidung von HgJ_2 und Cu_2J_2; Zn gibt metallisches Hg und Cu, ZnJ_2 geht in Lsg. (Jörgensen, J. pr. [2] 2. 347).

$2HgJ.CuJ_2.4NH_3$ fällt aus der Lsg. von Cu_2J_2 in alkoholischer J-Lsg. beim Schütteln mit Hg, unter reichlicher Abscheidung von Hg_2J_2, und Zusatz von alkoholischem NH_3 zum grünen Filtr. als grüne Kryst.; auch beim Krystallisiren der warm gemischten Lsgn. von $CuSO_4.4NH_3$ und $HgJ_2.2KJ$. Grüne, glänzende Kryst., die rasch mit H_2O abzuspülen und bei Lichtabschluss im Vakuum über $CaCl_2$ zu trocknen sind. Bei 135° entweicht allmählich alles NH_3 und HgJ_2 unter Hinterlassung von Cu_2J_2; H_2O, wässerige Säuren, auch $C_2H_4O_2$ zersetzen unter Abscheidung von HgJ_2 und Cu_2J_2, ein Gemisch von Alk. und $C_2H_4O_2$ löst mit grüner Farbe. Zn wirkt wie auf das vorige.

$HgJ_2.NH_3$, bisher als Quecksilberjodidammoniak bezeichnet, wurde von Pesci (l. c.) als ein Gemenge von $3NHg_2J + 5HgJ_2 + 8NH_4J$ erkannt, vielleicht entsprechend $4HgJ_2.NH_3 = NHg_2J + 2HgJ_2 + 3NH_4J$. Entsteht durch Lösen von HgJ_2 in konz., wässerigem NH_3 unter anfänglicher weisser Färbung und Hinterlassung eines braunen Rückstandes von $NHg_2J.H_2O$ als Krystallnadeln (Caillot und Corriol, J. Ph. 9. 381); entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf HgJ_2 als weisse, pulverige Substanz (Rammelsberg, P. A. 48. 170). Durch Fällen der Lsg. von HgJ_2 in K_3SbS_4 oder Na_3SbS_4 mit NH_3 (Rammelsberg l. c.); durch Fällen der Lsg. von $HgJ_2.2KJ$ mit NH_3; bei mehr NH_3 entsteht $NHg_2J.3NH_4J$ (Nessler l. c.).

Kleine, weisse (Caillot und Corriol), gelbliche (Nessler) Nadeln, anscheinend quadratische Säulen, weisses Pulver (Rammelsberg); gibt an der Luft rasch NH_3 ab unter Zurücklassung von HgJ_2; H_2O und verd. Säuren zersetzen ebenso, nur schneller (Caillot und Corriol; Rammelsberg; Nessler).

Das aus Hg_2J_2 und wässerigem NH_3 entstehende schwarze Pulver, das schon beim Trocknen nahezu alles NH_3 verliert, auch das beim Kochen von Hg_2J_2 mit NH_3 sich bildende, viel metallisches Hg enthaltende schwärzliche Pulver (Rammelsberg l. c.) sind Gemenge von NHg_2J, HgJ_2 und Hg.

Dimercuriammoniumjodat $NHg_2JO_3.2NH_4JO_3$, bisher als Oxydimercuriammoniumverbindung betrachtet, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem wässerigem NH_3 auf $Hg(JO_3)_2$ als weisses

Pulver, das bei 160° ohne H_2O-Verlust plötzlich unter Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (Millon, A. ch. [3] 18. 410).

Dimercuriammoniumfluorid $NHg_2Fl.HFl.H_2O$, bisher als Oxydimercuriammoniumfluorid betrachtet, scheidet sich bei Zusatz von NH_3 zur Lsg. von $HgFl_2$ in HFl in der Kälte langsam, in der Wärme sofort als weisse Gallerte ab, wird beim Auswaschen mit H_2O pulverig. Ueber H_2SO_4 getrocknet ein weisses Pulver, das sich mit PbO auf ca. 200° erh. nach: $6N(H_2Hg_2O)Fl.HFl + 6PbO = 9HgO + 3Hg + 6PbFl_2 + 4NH_3 + N_2 + 3H_2O$ zersetzt (Finkener, P. A. 110. 632).
Das aus Hg_2Fl_2 durch Fällung mit NH_3 aus HFl-Lsg., wie durch Absorption von NH_3-Gas entstehende schwarze Pulver, das in trockener Luft anscheinend beständig ist, selbst bei 100° nur sehr wenig NH_3 abgibt und dabei etwas metallisches Hg abscheidet, durch H_2O in Hg und eine HgO-Verbindung zerlegt wird (Finkener, P. A. 110. 147), ist zweifellos ein Gemenge.

Dimercuriammoniumsulfit $(NHg_2)_2SO_3.HgSO_3.H_2O$, früher als Oxydimercuriammoniumsulfit bezeichnet, entsteht durch Fällung der wässerigen Lsg. von $HgSO_3.(NH_4)_2SO_3$ mit verd. KOH-Lsg. und Auswaschen mit kaltem H_2O als feines, weisses Pulver; wird am Lichte langsam grau, beim Erhitzen unter Abgabe von etwas SO_2 bräunlich, zersetzt sich in höherer T. in SO_2, wahrscheinlich auch N und einen beim starken Erhitzen flüchtigen weissen Rückstand, durch HCl wird es unter Zersetzung gelöst, lösl. in viel $(NH_4)_2SO_3$. KOH entwickelt selbst beim Kochen kein NH_3 (Hirzel, Z. Ph. 1850. 6, 17).

Dimercuriammoniumsulfat $(NHg_2)_2SO_4.H_2O$, von Fourcroy (J. Min. 10. 388) entdeckt, von Kane (A. ch. 72. 215) näher untersucht und Ammoniakturbith genannt, wurde in späterer Zeit als Oxydimercuriammoniumsulfat aufgefasst. Entsteht bei der Einwirkung von NH_3-Lsg. auf $HgSO_4$, in der Kälte allmählich nach vorangehender Bildung von $3HgO.SO_3$, in Siedehitze rascher (Kane l. c.); aus dem NH_3-haltigen Filtr. fällt H_2O noch etwas Salz; wird daraus auch durch langsames Verdunsten erhalten (Ullgren, P. A. 42. 395). Beim Eintragen von $HgSO_4$ in konz. NH_3-Lsg. löst sich viel von diesem Salze vollständig, H_2O fällt aus der Lsg. reichliche Mengen von $(NHg_2)_2.SO_4$; durch Verdunsten der Lsg. an der Luft oder über H_2SO_4 bilden sich Krusten von kleinen, harten Kryst. von konstanter Zusammensetzung, durch Verdunsten der Lsg. in einer NH_3-Atm. oder über CaO grössere Kryst. von wechselnder Formel (Millon, A. ch. [3] 18. 402). Beim Digeriren von $3HgO.SO_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bis zum Weisswerden des Rückstandes (Ullgren l. c.). Beim Digeriren von frisch gefälltem HgO mit $(NH_4)_2SO_4$ in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen viel rascher (Hirzel l. c.). Beim Kochen von $HgSO_4.2NH_3.H_2O$ mit wiederholt erneuertem H_2O bis zum Schwinden der H_2SO_4-Reaktion in der Flüss. (Schmieder, J. pr. 75. 147; vergl. auch Rammelsberg, A. B. 1888. 173).

Schweres, weisses Pulver (Kane), Krystallkrusten (Millon); auch nach dem Trocknen weiss, adhärirend (Hirzel), etwas gelblich (Ullgren; Schmieder). Bei 115° noch unverändert (Schmieder); zerfällt beim

Erhitzen unter Braunfärbung und Entwickelung von viel H_2O und einer Spur von NH_3 in N und Hg_2SO_4 (Kane), neben Hg (Schmieder); das aus HgO dargestellte zersetzt sich unter Braunfärbung plötzlich unter heftigem Zischen und Abgabe von viel H_2O, dabei schmilzt die Masse zum dicken, gelben Oele, das beim Abkühlen weiss erstarrt; in höherer T. bilden sich Hg-Dampf und SO_2 (Hirzel). In H_2O spurenweise lösl. (Kane), in HCl llösl. (Hirzel). H_2S zersetzt in HgS und $(NH_4)_2SO_4$ (Kane), K_2S entwickelt NH_3 (Schmieder); konz. H_2SO_4 führt bei längerem Kochen in $3HgSO_4.(NH_4)_2SO_4.2H_2O$ über (Hirzel), konz. Säure löst nicht, verd. dagegen leicht (Schmieder). In NH_4Cl-Lsg. beim Kochen unter Entwickelung von NH_3 lösl. (Schmieder); in viel $(NH_4)_2SO_4$ ziemlich lösl. ohne NH_3-Entwickelung (Hirzel); HNO_3 löst unter Entwickelung von N_2O_3 (Kane), die Lsg. enthält NH_3 (Ullgren), es ist unlösl. in HNO_3 (Hirzel; Schmieder). KOH entwickelt kein NH_3 (Ullgren), nur nach langem Kochen wenig NH_3 unter gelblicher Färbung des Rückstandes (Hirzel); beim Kochen mit verd. KOH wird NH_3 entwickelt, gelbes HgO bleibt zurück (Schmieder).

$(NHg_2)_2SO_4.2H_2O$. Von den von Millon (l. c.) dargestellten, schwefelsaures Quecksilberoxydammoniak genannten Verbindungen $3HgO.SO_3.2NH_3$, $2HgO.SO_3.2NH_3$ und $HgSO_4.2NH_3$ existirt nach Pesci (G. 20. 485) keine einzige, sondern beim Eintragen von $HgSO_4$ in abgekühlte, konz. NH_3-Lsg. und Verdunsten der Lsg. in einer NH_3-Atm. über CaO entsteht nur $(NHg_2)_2SO_4 + 2H_2O$; die von Millon erhaltenen Verbindungen bilden sämmtlich grosse, prismatische, durch H_2O zersetzliche Kryst.

$7(NHg_2)_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.12H_2O$, früher als $3N(H_2Hg_2O)_2SO_4.(NH_2Hg)_2SO_4$ betrachtet, entsteht bei längerer Einwirkung von kaltem H_2O auf $(NHg_2)_2SO_4.3(NH_4)_2SO_4.4H_2O$, wobei $(NH_4)_2SO_4$ in Lsg. geht, und Waschen, bis das Filtr. H_2SO_4-frei ist (Schmieder; Pesci), auch durch Eingiessen einer Lsg. von HgO in kalte, wässerige Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ in viel H_2O und Waschen mit kaltem H_2O (Schmieder). Schweres, weisses, erdiges Pulver, das bei 115° ohne Gewichtsverlust gelb wird; beim Erhitzen im Röhrchen entwickelt es unter Braunfärbung H_2O, dann Hg und N, der nach dem Erkalten weisse Rückstand ist Hg_2SO_4; H_2O von 100° entzieht ohne Aenderung der Farbe H_2SO_4; HCl konz. oder verd. löst leicht, NH_4Cl-Lsg. löst beim Kochen leicht unter reichlicher NH_3-Entwickelung, H_2SO_4 in grosser Verdünnung löst leicht, konz. nicht; mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. wird unter Auflösung das ursprüngliche Salz zurückgebildet. HNO_3 löst weder in konz. noch verd. Zustande, KOH in verd., siedender Lsg. entwickelt NH_3 und nimmt H_2SO_4 auf, konz. verwandelt schliesslich in gelbes HgO (Schmieder).

Hierher muss auch das schwefelsaure Oxydimercuroammonium von Kane $N(H_2Hg_2.O.Hg_2)_2SO_4$, das aus Hg_2SO_4 mit NH_3 als dunkelgraues Pulver erhalten wird, gestellt werden; nach Lefort (J. Ph. **1845**. 5) enthält es metallisches Hg, amalgamirt Au-Blech; nach Pesci (G. **21**. II. 569) entzieht ihm verd. HNO_3 in der Kälte unter Entwickelung von NO metallisches Hg, wodurch der Rückstand weiss wird und die Zusammensetzung $7(NHg_2)_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.12H_2O$ annimmt; die graue Verbindung ist dieses Salz + 28Hg, entstanden nach: $28Hg_2SO_4 + 56NH_3 + 12H_2O = 7(NHg_2)_2SO_4.(NH_4)_2SO_4.$

$12H_2O + 28Hg$; durch Behandlung mit KOH geht es in $(NHg_2)_2SO_4 . 2H_2O$ über.

$(NHg_2)_2SO_4 . 3(NH_4)_2SO_4 . 4H_2O$. Dieses dem schmelzbaren, weissen Präcipitat entsprechende Sulfat ist nach Pesci (G. **20**. 485) identisch mit dem von Schmieder (J. pr. **75**. 136) dargestellten $HgSO_4 . 2NH_3 . H_2O$. Entsteht beim Eintragen von gelbem HgO in kalte Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$, wobei vor erfolgter vollständiger Lsg. des zugesetzten HgO kein weiteres einzutragen ist; sobald ein weisses, basisches Salz sich auszuscheiden beginnt, wird mit dem Zusatz von HgO aufgehört.

Beim freiwilligen Verdunsten an der Luft oder im Vakuum kryst. Büschel von feinen Nadeln, aus verd. Lsgn. nach Wochen orthorhombische, wasserhelle, lebhaft glasglänzende Kryst., die am Lichte und an der Luft matt werden; bei 90° unverändert, wird bei 115° unter Abgabe des ganzen H_2O röthlich. Beim Erhitzen im Glasrohre entweicht zuerst H_2O, dann NH_3, weiterhin sublimirt ein beim Erkalten weiss werdender gelber Körper und Hg, der dabei bleibende rothbraune Rückstand schmilzt unter Aufschäumen, entwickelt SO_2, bei starkem Erhitzen tritt vollständige Verflüchtigung ein. Durch die kleinste Menge kaltes H_2O entsteht das vorige Salz, durch H_2O von 100° $(NHg_2)_2SO_4 . H_2O$. HCl konz. oder verd. löst, NH_4Cl ebenfalls, H_2S zersetzt vollständig in HgS und $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 konz. zersetzt in $HgSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$, sehr verd. H_2SO_4 löst es, ebenso verhält sich $(NH_4)_2SO_4$, HNO_3 konz. löst nicht, sehr verd. löst. KOH verd. entwickelt schon in der Kälte NH_3 und liefert ein basisches Salz, konz. führt beim Kochen in HgO über (Schmieder).

Nach Pesci (l. c.) existirt auch ein Salz $5(NHg_2)_2SO_4 . 14(NH_4)_2SO_4 . 16H_2O$, dagegen das von Schmieder beschriebene Oxytrimercuri- und Oxydimercuriammoniumsalz $N(H_2Hg.O.Hg.O.Hg)_2SO_4 . N(H_2Hg.O.Hg)_2SO_4$ nicht.

Mercuriimidosulfonat $Hg[N{=}(SO_3H)_2]_2$, aus der freien Säure, über deren Darstellung bei derselben zu vergl., darstellbares Hg-Salz, gibt eine grosse Zahl sogen. basischer Salze, die viel beständiger als die sauren Salze, so:

$HgN_2(SO_3K)_4$, weisse, dünne Prismen;
$HgN_2(SO_3Na)_4 . 5H_2O$, leichter lösl. als K-Salz;
$HgN_2(SO_3)_4Sr_2 . 15H_2O$, löslicher als Ba-Salz;
$HgN_2(SO_3)_4Ba_2 . 5H_2O$, mikroskopische Nadeln;
$HgN_2(SO_3)_4Mg_2 . 15H_2O$, strahlenförmig erstarrende Masse;
$HgN_2(SO_3)_4Zn_2 . 15H_2O$, wie Mg-Salz;
$HgN_2(SO_3)_4Cd_2 . 12H_2O$, wlösl., harte Krusten;
$HgN_2(SO_3)_4Cu_2 . 15H_2O$, wenig beständige, llösl., bläuliche, warzenförmige Kryst.;
$HgN_2(SO_3Ag)_2(SO_3K)_2 . 3H_2O$, lange, wenig beständige Nadeln;
$HgN_2(SO_3)_4(Hg_2)_2$, mikroskopische, fast unlösl. Kryst.;
$HgN_2(SO_3)_4Mn_2 . 10H_2O$, unbeständige, harte, röthliche Krusten;
$HgN_2(SO_3)_4Co_2 . 15H_2O$, rothe, strahlenförmige Krystallmasse;
$HgN_2(SO_3)_4Ni_2 . 15H_2O$, smaragdgrüne, voluminöse Prismen (Berglund, B. **1876**. 252; auch Bl. [2] 25. 452).

Mercuronitrit

ist nicht mit Sicherheit bekannt; über Versuche zur Darstellung vergl. Péligot (A. ch. **54**. 25), Niemann (N. Br. Arch. **4**. 25), Lefort (N. J. Ph. **8**. 5), Gerhardt (A. ch. **72**. 74), Lang (J. pr. **86**. 295), Veley (Ch. N. **66**. 175, 189, 200, 214, 225).

Mercurinitrit ist in fester Form nicht bekannt, wohl aber in Lsg. und als Doppelsalz mit KNO_2.

$Hg(NO_2)_2.2KNO_2$ entsteht aus $Hg(NO_3)_2$- und überschüssiger KNO_2-Lsg. beim Verdunsten der hellgelben Flüss. in schönen, strohgelben, rhombischen Tafeln oder Prismen (Lang l. c.), gewöhnlich prismatische, mitunter tafelförmige, rhombische Kryst. (Fock, Z. Kryst. **17**. 177); llösl. in H_2O; die neutrale Lsg. zersetzt sich nicht beim Kochen, gibt mit überschüssigem NH_3 eine gelbweisse, in H_2O zum Theil lösl. Fällung; das Filtr. wird durch NH_3 wieder gefällt; unlösl. in Alk. (Lang l. c.).

Mercuronitrat.

$Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$; MG. 559,30; 100 Thle. enthalten 74,30 Hg_2O, 19,28 N_2O_5, 6,42 H_2O.

Geschichtliches. Kryst. Nitrat, ob von Hg_2O oder HgO ist nicht ersichtlich, kannte Basilius Valentinus und empfahl es gegen eine Reihe von Krankheiten; das kryst. Salz wurde als Quecksilbersalpeter, vielfach auch als Quecksilbervitriol bezeichnet; den Unterschied zwischen den in kalt und warm bereiteten Lsgn. enthaltenen Salzen, somit $Hg_2(NO_3)_2$ und $Hg(NO_3)_2$ erkannte zuerst Bergman 1775 (Kopp, Gesch. **4**. 195).

Bildung und Darstellung. Entsteht bei der Einwirkung von verd. HNO_3 (1 Vol. HNO_3 vom SG. 1,42 und 1 bis 2 Vol. H_2O) auf überschüssiges Hg in der Kälte bis zur Bildung kurzer Säulen (Lefort l. c.); bei längerer Einwirkung bildet sich basisches $3Hg_2O.2N_2O_5.3H_2O$ (Mitscherlich, P. A. **9**. 387). Bei der Einwirkung von mit 2 bis 3 Thln. H_2O verd. HNO_3 auf überschüssiges Hg in mässiger Wärme, Abgiessen der Lsg. nach Ablauf der starken Reaktion und Krystallisation (Marignac, A. ch. [3] **27**. 328). Bei der Einwirkung von N_2O_4 auf Hg entsteht nicht $Hg_2(NO_2)_2$, wie Baudrimont (Traité de chim.) angibt, sondern $Hg_2(NO_3)_2$ neben NO (Gerhardt, A. **72**. 74); die Reaktion verläuft nach: $2Hg + 2(NO)NO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + 2NO$ (Divers und Shimidzu, Soc. **47**. 630). Durch Eindampfen der Lsgn. eines der basischen Salze in verd. HNO_3 (Lefort l. c.). Durch Lösen von Hg in konz., heisser HNO_3, Abdampfen der Lsg. zur Trockne, Verreiben des auch $Hg(NO_3)_2$ enthaltenden Rückstandes mit Hg und wenig H_2O, Lösen in heissem H_2O unter Zusatz von wenig HNO_3 und Krystallisiren der filtr. Lsg. (Buchholz). Beim Einleiten von H oder NO in die mit HNO_3 angesäuerte wässerige Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ (Veley, Ch. N. **66**. 175, 189, 200, 214, 225).

Eigenschaften. Kurze, wasserhelle Säulen (Mitscherlich); von einem monoklinen Prisma sich ableitende tafelförmige Kryst., aus HgO-haltigen Lsgn. auch gefurchte, sechsseitige Prismen (Gerhardt l. c.); nach Messungen von Marignac (l. c.) monokline Kryst., nicht wie Descloizeaux annahm, Rhomboëder. Verwittert an trockener Luft, mitunter auch nicht; die Kryst. halten gewöhnlich viel Mutterlauge eingeschlossen (Marignac), verlieren an der Luft alles H_2O (Lefort), rascher im Vakuum über H_2SO_4 (Lefort; Marignac). Schmilzt leicht (Gerhardt), bei 70° (Lefort). Ueber thermoelektrische Kraft vergl. bei Bouty (C. r. **90.** 917). Bildungswärme für $(Hg^2,O,2HNO^3Aq) = 47990$ cal., für $(Hg^2O,2HNO^3Aq) = 5790$ cal. (Thomsen l. c.). Nach der kryoskopischen Methode ergibt sich die Molekulargrösse zu $Hg_2(NO_3)_2$, die in vielen Lehrbüchern acceptirte Formel $HgNO_3$ ist unrichtig (Canzoneri, G. **23.** II. 432). O_3 oxydirt vollständig (Maillfert, C. r. **94.** 869, 1186). Wenig warmes H_2O löst vollständig, mehr H_2O spaltet in $2Hg_2O.N_2O_5$ und ein saures Salz (Proust). KSH reduzirt zu Metall (Myers, B. **1873.** 440); NH_3-Gas in grösserer Menge schwärzt sofort, wenig NH_3 gibt ein weisses, bunt schillerndes Häutchen; die Reaktion ist sehr empfindlich (Hager, Ch. C. **1883.** 569). HNO_3 verd. löst als saures Salz, sogen. kaltbereitete Hg-Lsg., die an der Luft sich oxydirt, die menschliche Haut am Lichte dauernd purpurn, dann schwarz färbt (Proust), mit HCN unter Abscheidung von Hg (Scheele, Opusc. **2.** 165) $Hg(CN)_2$ gibt (Jahn, A. **21.** 149). Verpufft mit P gemengt durch Schlag heftig, auf glühenden Kohlen schwach, aber mit lebhafter Flamme (Brugnatelli, A. ch. **27.** 74). NaCl fällt alles Hg als Hg_2Cl_2, das Filtr. enthält keine freie Säure (Mitscherlich). Hg_2Cl_2 wird von der warmen Lsg. so reichlich gelöst, dass beim Abkühlen perlmutterglänzende Kryst. erhalten werden (Debray, C. r. **70.** 995).

$2Hg_2O.N_2O_5.H_2O$, basisches Salz, entsteht beim wiederholten Waschen von $Hg_2(NO_3)_2$ oder $4Hg_2O.3N_2O_5.H_2O$ mit kaltem H_2O, bis hellgelbe Färbung eintritt; durch Kochen mit H_2O tritt diese Färbung rascher auf, das Salz enthält jedoch zumeist metallisches Hg; mit etwas KOH ist die Ausbeute grösser, das Salz jedoch weniger rein und weniger schön gefärbt (Kane, A. ch. **72.** 252); bei Einwirkung von wenig H_2O auf die genannten Salze bildet sich $5Hg_2O.3N_2O_5.2H_2O$, von viel H_2O $2Hg_2O.N_2O_5.H_2O$, das bei 40° zu trocknen ist (Marignac l. c.); bei langem Stehen der wässerigen Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ bilden sich nadelkopfgrosse, gelbe Kryst. (Kane). Wird beim längeren Kochen mit H_2O unter Abscheidung eines grauen, zumeist aus metallischem Hg bestehenden Pulvers und $Hg(NO_3)_2$ zersetzt (Kane); es tritt Schwarzfärbung ein (Marignac); beim Erhitzen gibt es rothe Dämpfe, Tropfen von HNO_3 und HgO (Kane).

$5Hg_2O.3N_2O_5.2H_2O$ entsteht beim Erwärmen von überschüssigem Hg mit verd. HNO_3 durch längere Zeit auf 40 bis 80° (Lefort, N. J. Ph. 8. 5). Durch Zusatz von $KHCO_3$ zur Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages und Eindampfen des Filtr. (Lefort). Durch Eindampfen von überschüssigem Hg mit HNO_3 zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem H_2O (Lefort). Durch Erhitzen des $Hg_2(NO_3)_2$ mit wenig H_2O und Abkühlen des Filtr.

(Gerhardt, A. ch. **72**. 74). Durch Kochen der Lsgn. oder Mutterlaugen von $Hg_2(NO_3)_2$ und $4Hg_2O.3N_2O_5.H_2O$ mit Hg durch längere Zeit und unter Ersatz des verdampfenden H_2O und Krystallisation des Filtr., auch durch Einwirkung von Hg auf die in der Mutterlauge befindlichen Kryst. dieser Salze in der Kälte (Marignac l. c.). Schiefe, an der Luft wenig veränderte Prismen (Lefort), glänzende, farblose, gewöhnlich etwas gelbliche Prismen (Gerhardt), farblose, oft zolllange, harte, glänzende, trikline Kryst. (Marignac). Messungen bei Marignac, Gerhardt. Weder im Vakuum noch bei 100° veränderlich (Marignac). Als Zusammensetzung wird von Lefort $2Hg_2O.N_2O_5.2H_2O$, von Gerhardt $2Hg_2O.N_2O_5.H_2O$ angenommen.

$4Hg_2O.3N_2O_5.H_2O$. Durch mässiges Erwärmen von überschüssigem Hg mit HNO_3, Verdünnen der Lsg. mit dem zwei- bis dreifachen Vol. H_2O und Dekantiren der Flüss. nach Ablauf der stärkeren Reaktion entstehen Kryst. von $Hg_2(NO_3)_2$, die mit der Mutterlauge und Hg erw. sich lösen; beim Erkalten kryst. dann dieses basische Salz (Marignac l. c.). Durch Kochen von 1 Thl. HNO_3 vom SG. 1,42 und 5 Thln. H_2O mit überschüssigem Hg durch 5 bis 6 Stunden unter Ersatz des verdampfenden H_2O (Lefort). Farblose, glänzende, durchsichtige, platte, rhombische Nadeln oder Prismen (Rammelsberg, Kryst. Ch. **1855**. 118); Messungen siehe bei Marignac (l. c.). Verwittert weder an der Luft noch im Vakuum, bei 100° ist es eine Zeit lang unveränderlich, verliert dann unter Gelbfärbung an Gewicht (Marignac).

Doppelsalze des $Hg_2(NO_3)_2$. $Hg_2(NO_3)_2.4NH_4NO_3.5H_2O$ bildet sich beim Abdampfen der Lsgn. der beiden Salze in säulenförmigen Kryst. (Pagenstecher, Rep. **14**. 188); kryst. rhombisch (Rammelsberg, P. A. **109**. 377); die wässerige Lsg. wird durch NH_3, auch K_2CO_3 grau gefällt.

$2Hg_2O.2SrO.3N_2O_5$ entsteht durch Lösen von kryst. $Hg_2(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ in ges., saurer Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ unter Erwärmen; kleine, durch Erwärmen mit der Mutterlauge und Abkühlen grössere Kryst., mitunter auch wasserhaltige Prismen; fast so lichtempfindlich wie AgCl, wird im zerstreuten Lichte fast momentan fleischfarben, dann schmutzigbraun, durch Umkrystallisiren aus heissem, HNO_3-haltigem H_2O wieder farblos. H_2O zieht $Sr(NO_3)_2$ aus unter Zurücklassung eines citronengelben, beim Erhitzen grünlich werdenden Rückstandes; sehr reichlich lösl. in der warmen Mutterlauge und in heisser, verd. HNO_3, aus der es in grösseren Kryst. anschiesst (Städeler, A. **87**. 129).

$2Hg_2O.2BaO.3N_2O_5$ fällt beim Vermischen der beiden Salzlsgn. als schwerer, weisser, aus kleinen regulären Kryst. bestehender Niederschlag aus, wird am Lichte in der sauren Lsg. gelblich, im trockenen Zustande citronengelb, dann bräunlichgrün, durch Umkrystallisiren aus HNO_3-haltigem H_2O wieder farblos. H_2O verhält sich wie gegen das Sr-Salz, Löslichkeit in der Mutterlauge und verd. HNO_3 ist wie beim Sr-Salze, nur viel geringer (Städeler l. c.).

$2Hg_2O.2PbO.3N_2O_5$ entsteht beim Vermischen der konz. Lsgn. der beiden einfachen Salze sogleich als schwerer, weisser, aus regulären Kryst. bestehender Niederschlag; aus verd. Lsgn. nach einiger Zeit in schwach gelblichen, lebhaft diamantglänzenden, regelmässigen Octaëdern;

grössere Kryst. grünlichgelb, verzerrt wie $Pb(NO_3)_2$. H_2O zieht $Pb(NO_3)_2$ aus unter Hinterlassung eines citronengelben Rückstandes; beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder verd. HNO_3 lösen sich die ursprünglichen Kryst., schiessen beim Erkalten wieder an (Städeler l. c.).

Mercurinitrat.

$Hg(NO_3)_2.8H_2O$; MG. 467,26; 100 Thle. enthalten 46,18 HgO, 23,08 N_2O_5, 30,74 H_2O.

Geschichtliches siehe bei $Hg_2(NO_3)_2$.

Bildung und Darstellung. Entsteht beim Auflösen von HgO in überschüssiger HNO_3; durch Kochen von Hg oder $Hg_2(NO_3)_2$ mit HNO_3-Ueberschuss, bis mit NaCl oder HCN keine Trübung mehr erfolgt. Kryst. aus der möglichst neutralen und konz. Lsg. bei —15° in klaren, farblosen, bis 1½ Zoll langen, rhombischen Tafeln (Regnault, Cours élément. 1851. **3.** 222); die Kryst. schmelzen bei Zimmerwärme zur farblosen Flüss., die T. erhält sich dabei konstant auf 6,6°; aus dieser Flüss. scheidet sich $3HgO.N_2O_5.H_2O$, $2HgO.N_2O_5.H_2O$ oder $2HgO.N_2O_5.3H_2O$ ab (Ditten, J. **1854**. 366). Beim Verdunsten der ursprünglichen Lsg. über H_2SO_4 oder CaO scheiden sich grosse Kryst., auch nur Krystallkrusten, auf Zusatz von rauchender HNO_3 zur möglichst konz. Lsg. ein weisser Krystallbrei von zerfliesslichem $Hg(NO_3)_2.0,5H_2O$ ab; beim langen Stehen über H_2SO_4 unter Verlust von HNO_3 zersetzlich (Millon, A. ch. [3] **18.** 361). Die Bildungswärme für $(Hg,O,2HNO^3Aq)$ = 37070 cal., für $(HgO,2HNO^3Aq)$ = 6400 cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. **3.** 376). Die zum Syrup abgedampfte Lsg. von $Hg(NO_3)_2$, sogen. heiss bereitete Hg-Lsg., hat SG. 3,47 (Proust), schmeckt scharf metallisch, färbt bei Einwirkung des Lichtes die Haut schwarzroth; bei weiterem Konzentriren und Abkühlen kryst. eines der genannten basischen Salze (Mitscherlich l. c.). Beim Einleiten von H in die mit HNO_3 angesäuerte, wässerige Lsg. des Salzes wird $Hg_2(NO_3)_2$, nicht $Hg(NO_2)_2$ gebildet (Veley, Ch. N. **66.** 175, 189, 200, 214, 225). H_2O fällt aus konz. Lsgn. ein gelbes, basisches Salz, das Filtr. wird durch mehr H_2O nicht gefällt; die Lsg. löst Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2, HgJ_2 (Schlesinger, Rep. **25.** 74), AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgSCN (Wackenroder, A. **41.** 317); 1 Thl. Hg_2Cl_2 löst sich beim Erwärmen in einer Lsg. von 2 Thln. $Hg(NO_3)_2$ in 20 Thln. H_2O, die Ag-Verbindungen lösen sich so reichlich, dass sie aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg. umkryst. werden können, doch entstehen dabei keine Doppelsalze (Debray, C. r. **70.** 995); NO verhält sich gegenüber der mit HNO_3 angesäuerten, wässerigen Lsg. wie H (Veley l. c.); bei der Einwirkung von NO oder Nitriten und nachfolgender Behandlung mit H_2S entsteht $NH_2.OH$ (Divers und Haga, Soc. **51.** 48).

$3HgO.N_2O_5.H_2O$, basisches Salz, wird durch Waschen von $2HgO.N_2O_5.H_2O$ oder von $Hg(NO_3)_2.0,5H_2O$ mit kaltem H_2O bis zum Aufhören der sauren Reaktion, auch durch Erhitzen eines der Nitrate bis zur Bildung einer weissen Masse, die zu pulvern und mehrmals mit

kaltem H_2O zu waschen ist, erhalten. Weisses, krystallin. Pulver; bei 120° wasserfrei; das gleichfalls weisse, wasserfreie Salz beginnt bei 260° sich zu zersetzen. Lebhafte Zersetzung tritt erst beim Sied. des Hg ein, Gelbfärbung nur nach dem Entweichen erheblicher Mengen von N_2O_3. Wird durch Waschen mit kaltem H_2O nach einiger Zeit rosafarben, später dunkler gefärbt, schliesslich bleibt rothes HgO (Millon, A. ch. [3] **18.** 361); kochendes H_2O zersetzt ebenso, aber schneller (Brugnatelli; Mitscherlich, P. A. **9.** 397; Millon); Alkalichloride führen in purpurrothes $HgCl_2.3HgO$, K_2SO_4 oder Na_2SO_4 in $3HgO.SO_3$, K_2CrO_4 in das entsprechende Chromat über (Millon).

$2HgO.N_2O_5.H_2O$ entsteht durch Lösen von HgO in mit dem gleichen Vol. H_2O verd. HNO_3 vom SG. 1,45; durch längeres Stehen von gelbem HgO mit der sauren Lsg. von $Hg(NO_3)_2$. Fast luftbeständige, wenig feucht werdende Nadeln (Millon l. c.).

$2HgO.N_2O_5.H_2O$. Durch Abdampfen und Abkühlen der sauren Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ kryst. wasserhelle, lange Säulen oder Nadeln von metallischem, nicht saurem Geschmack (Kane); rhombische, tafelförmige Kryst., Messungen bei Marignac (Rech. sur l. formes crist. Genève **1855.** 57), Rammelsberg (Neueste Forschungen. Leipzig **1855.** 57). An feuchter Luft zerfliesslich (Donovan; Kane), zerfällt beim Erhitzen in theilweise zersetzte HNO_3 und HgO, mit kaltem H_2O in $Hg(NO_3)_2$ und ein gelbes, basisches Salz; die Lsg. gibt beim Abdampfen wieder das ursprüngliche Salz (Kane); beim Kochen mit H_2O entsteht schliesslich HgO (Mitscherlich l. c.). Mit NaCl und etwas H_2O zusammengerieben zerfällt es in $HgCl_2$ und $HgCl_2.3HgO$ (Mitscherlich); lösl. in HNO_3-haltigem H_2O.

$2HgO.N_2O_5.3H_2O$ wird durch Schmelzen von $Hg(NO_3)_2.8H_2O$ und Krystallisation in kurzen, durchsichtigen, farblosen Krystallnadeln erhalten, die an der Luft weiss und undurchsichtig, durch H_2O weiss werden (Ditten l. c.).

Mercuromercurinitrat. $Hg_2O.2HgO.N_2O_5$ entsteht beim Kochen von 2 Thln. Hg mit 3 Thln. HNO_3 vom SG. 1,2 bis zur vollständigen Lsg.; durch Oxydation von $Hg_2(NO_3)_2$ beim längeren Aufbewahren; beim Schmelzen dieses Salzes unter Entwickelung von NO (Gerhardt, A. **72.** 74); es wurde wiederholt für $Hg_2(NO_2)_2$ gehalten. Gelbe Salzmasse; beim Erhitzen auf 100° entweicht unter dunkelgelber Färbung etwas H_2O, wird beim Abkühlen wieder heller; erst bei 260° zersetzt es sich unter Dunkelfärbung und Entwickelung rother Dämpfe, lässt in etwas höherer T. HgO zurück, wird durch Kochen mit H_2O bei Luftzutritt in $Hg_2(NO_3)_2$, HgO und Hg, bei Luftabschluss in $Hg(NO_3)_2$, HgO und Hg_2O zersetzt. HCl löst $HgCl_2$ unter Hinterlassung von Hg_2Cl_2; mit NaCl zusammengerieben wird es braunroth, H_2O löst dann $HgCl_2$. Bei der Digestion mit $BaCO_3$ und H_2O wird alle HNO_3 aufgenommen (Brooks, P. A. **66.** 63).

Verbindungen des $Hg(NO_3)_2$. $Hg(NO_3)_2.HgJ_2$ wird erhalten auf Zusatz von überschüssigem J zu einer siedenden Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ vom SG. 1,35, die so viel HNO_3 enthält, dass sie durch H_2O nicht getrübt wird; die Flüss. erstarrt beim Abkühlen zur perlmutterglänzenden Krystallmasse (Preuss, A. **29.** 326; Kraut, B. **1885.** 3461); durch Lösen von HgJ_2 in siedender $Hg(NO_3)_2$-Lsg. und Krystallisiren

(Preuss; Kraut); durch Lösen von Hg_2J_2 oder HgJ_2 in heisser HNO_3 unter Entwickelung von NO, bei HgJ_2 auch von J (Souville, J. Ph. 26. 474); durch Kochen von HgJ_2 mit überschüssiger HNO_3 vom SG. 1,3, Säure von SG. 1,2 löst erst nach langem Kochen, beim Abkühlen kryst. HgJ_2 neben dem Doppelsalz; wird bis zum Farbloswerden der Flüss. gekocht, so kryst. nur das Doppelsalz (Kraut).

Weisse, perlmutterglänzende Schuppen (Preuss; Souville), ebensolche Blättchen (Kraut); kann wegen Zersetzlichkeit nicht mit H_2O oder Alk. gewaschen werden (Souville), schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich dabei in HgO, sublimirendes HgJ_2 und N_2O_3; H_2O zersetzt rasch und vollständig in die beiden Bestandtheile (Preuss); NH_3, auch KOH-Lsg. scheiden HgO ab neben sich lösendem $HgJ_2.NH_4J$ resp. $HgJ_2.KJ$ (Preuss), Alk. wirkt wie H_2O (Souville), Ae. zersetzt weniger (Riegel, J. Ph. 11. 396).

$2Hg(NO_3)_2.3HgJ_2$ entsteht durch Lösen von HgJ_2 in dem heissen Filtr. von dem folgenden Salze nach Zusatz von etwas HNO_3 und mehrtägigem Stehen als weisse, seideglänzende Nadeln, die an feuchter Luft bald roth werden; zersetzt sich beim Schmelzen wie das vorige, wird durch H_2O, Alk., Ae. leicht zersetzt (Riegel l. c.); die Darstellung gelang nicht (Kraut l. c.).

$Hg(NO_3)_2.2HgJ_2$ wird durch Fällen einer siedenden Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ mit der Hälfte der theoretischen Menge von KJ, Eindampfen und Krystallisiren erhalten (Liebig, Schw. 49. 255). Kleine, glänzende, rothe Kryst., beim Kochen mit H_2O in die Bestandtheile zersetzt (Riegel l. c.); die Darstellung gelang nicht (Kraut).

$Hg(NO_3)_2.2HgS$ entsteht bei der unvollständigen Fällung von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit H_2S und kurzes Auswaschen des Niederschlages mit kaltem H_2O (Rose, P. A. 13. 67). Durch Einwirkung von kalter rauchender oder heisser, verd. HNO_3 auf den mit H_2S aus HgO-Salzen entstehenden Niederschlag, unter Bildung von viel $Hg(NO_3)_2$, jedoch nur Spuren von H_2SO_4; der Niederschlag ist bis zur neutralen Reaktion zu waschen, bei 40°, dann bei 50°, zuletzt bei 100° zu trocknen (Barfoed, J. pr. 93. 230). Durch Erwärmen von HgS mit $Hg(NO_3)_2$-Lsg. bis zum vollständigen Weisswerden; auch der aus Hg_2O-Salzen gefällte Niederschlag von HgS und S verhält sich so, das Hg wird vom überschüssigen $Hg(NO_3)_2$ als $Hg_2(NO_3)_2$ gelöst (Barfoed l. c.). Durch Lösen von HgS in $Hg(C_2H_3O_2)_2$ und Fällen mit HNO_3 oder Alkalinitrat (Palm, Ch. C. 1863. 122).

Weisses Pulver, das beim Erhitzen im Röhrchen viel Hg, wenig HgS neben H_2SO_4 und NO entwickelt (Rose). H_2O färbt beim Kochen grau, löst nur sehr wenig (Barfoed); HCl löst in der Wärme ohne Entwickelung von NO, Abscheidung von S und Bildung von H_2SO_4 (Barfoed); H_2S zersetzt vollständig in HgS und HNO_3 (Rose); H_2SO_4 vom SG. 1,84 entwickelt bei ganz mässigem Erwärmen SO_2 und führt vollständig in $HgSO_4$ über; nur etwas wasserhaltige Säure entwickelt HNO_3, keine SO_2; verd. H_2SO_4 bildet HgS und $HgSO_4$ (Barfoed); HNO_3 zersetzt gar nicht (Rose), nur äusserst wenig (Barfoed), HNO_3 + HCl lösen unter Zersetzung und Bildung von H_2SO_4 (Rose). Wird durch kalte Lsgn. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 erst gelb, dann schwarz, durch siedende Lsgn. sogleich schwarz gefärbt (Rose).

$2Hg(NO_3)_2.6HgS.HgO.12H_2O$ entsteht durch Erhitzen von HgS mit HNO_3 vom SG. 1,2 im geschlossenen Rohre auf 120° als weisse, krystallin., in H_2O, auch HNO_3 vom SG. 1,2 vollkommen unlösl. Masse, färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt und zersetzt sich sodann unter Entwickelung von rothen Dämpfen; vollkommen flüchtig; wird mit KOH erst gelb, dann braun, zuletzt schwarz; dem so veränderten Körper entzieht HNO_3 vom SG. 1,2 Hg unter Hinterlassung von HgS; mit konz. NaCl-Lsg. zersetzt es sich nach: $2Hg(NO_3)_2.6HgS.HgO + 6NaCl + H_2O = 6HgS + 3HgCl_2 + 4NaNO_3 + 2NaOH$ (Gramp, J. pr. [2] **14.** 299).

Dimercuriammoniumnitrat $NHg_2.NO_3.H_2O$, bisher als Oxydimercuriammoniumnitrat beschrieben; die richtige Formulirung rührt von Rammelsberg (A. B. **1888.** 173) und Pesci (G. **20.** 485) her. Entsteht durch Fällung einer verd. $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit NH_3 in geringem Ueberschuss (Soubeiran, J. Ph. **12.** 465, 509, 561); die Lsg. muss heiss gefällt oder nach der Fällung in der Kälte gekocht werden; bildet sich auch durch Auskochen des Doppelsalzes $3NHg_2.NO_3.NH_4NO_3.2H_2O$ (Kane, A. ch. **72.** 216).

Weisses, körniges Pulver, wird beim Erhitzen unter Gelbfärbung und Bildung von N, NH_3, N_2O_3, O und Hg zersetzt. HCl löst in der Kälte, H_2O fällt es als körniges Pulver, kochende HCl entwickelt N_2O_3, H_2S zersetzt in HgS und NH_4NO_3, H_2SO_4 löst wenig ohne Zersetzung, NH_3 löst, H_2O fällt die Lsg. nur zum Theil. HNO_3 wirkt wie H_2SO_4, KOH zersetzt selbst beim Kochen nicht, entwickelt kein NH_3 (Soubeiran; Kane).

$NHg_2.NO_3.NH_4.NO_3.H_2O$. Das dem unschmelzbaren Präcipitat entsprechende Salz galt bisher als $2HgO.N_2O_5.2NH_3$. Entsteht durch Lösen von $3NHg_2NO_3.NH_4NO_3.2H_2O$ in NH_4NO_3-Lsg. und Abdampfen; auch durch Uebersättigen von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ bis zur Lsg. des Niederschlages und Abdampfen. Gelbliche, sternförmig vereinigte Kryst. HCl zersetzt leicht, ebenso Alkalihydrosulfide; H_2SO_4, KOH und NH_3 sind ohne Wirkung, HNO_3 löst sehr wenig, $Ba(OH)_2$ zersetzt nur schwierig und unvollständig (Mitscherlich, P. A. **9.** 387; **16.** 41).

Hieher gehört auch vielleicht das aus einem Gemisch von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. uud NH_4NO_3-Lsg. nach einigen Stunden sich abscheidende Salz von Pagenstecher (Rep. **15.** 252), sowie der bei der Digestion von HgO mit $NH_4.NO_3$-Lsg. entstehende weisse Körper von Hirzel (Ueber Einwirkung des HgO auf NH_3. Leipzig 1852).

$NHg_2.NO_3.2NH_4NO_3.2H_2O$, gleichfalls als Oxydimercuriammoniumdoppelsalz aufgefasst, entsteht durch Lösen von $3NHg_2.NO_3.NH_4.NO_3.2H_2O$ in konz., siedender $NH_4.NO_3$-Lsg. und Krystallisiren, auch durch Kochen von HgO mit $NH_4.NO_3$-Lsg. als glänzende Nadeln, die nach einiger Zeit matt und undurchsichtig werden. H_2O entzieht $NH_4.NO_3$ und hinterlässt wieder $3NHg_2.NO_3.NH_4.NO_3.2H_2O$ (Kane l. c.).

$3NHg_2.NO_3.NH_4.NO_3.2H_2O$, früher als Doppelsalz von $N(H_2Hg_2O)$ und NH_2Hg betrachtet, wird erhalten durch Fällung einer verd., möglichst wenig freie Säure enthaltenden $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit nicht überschüssigem verd. NH_3; durch ganz kurzes Kochen von $3HgO.N_2O_5$ mit $NH_4.NO_3$ als weisser, zarter Niederschlag; H_2O entzieht beim Kochen

$NH_4.NO_3$ und führt in körniges $NHg_2.NO_3$ über (Kane); NH_3-haltiges $NH_4.NO_3$ löst es (Mitscherlich l. c.); verhält sich gegen KOH wie $NHg_2.NO_3.H_2O$ (?) (Kane).

Ein Gemenge dieses Salzes mit metallischem Hg ist der durch Fällung einer sehr verd., von überschüssiger HNO_3 und $Hg(NO_3)_2$ möglichst freien Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ mit ungenügender Menge von sehr verd. wässerigem oder alkoholischem NH_3 entstehende schwarze Niederschlag, der sogen. Mercurius solubilis Hanemanni; Bildung erfolgt nach: $6Hg_2(NO_3)_2 + 12NH_3 + 2H_2O = 3NHg_2.NO_3.NH_4.NO_3.2H_2O + 6Hg + 8NH_4.NO_3$ (Pesci, G. 21. II. 569); über Vorschriften zur Darstellung dieses obsoleten pharmazeutischen Präparates vergl. Gmelin (Hdb. 6. Aufl. 3. 844).

Die Verbindungen $N(H_2Hg_3O_2).NO_3$ (Kane l. c.; Pagenstecher, Rep. 27. 1) und $2N(H_2Hg_3O_2).NO_3.Hg(NO_3)_2$ (Hirzel l. c.) existiren nicht, sind höchstens Gemenge (Pesci, G. 20. 485).

Quecksilber und Phosphor.

Quecksilberphosphid entsteht beim Erwärmen von feinvertheiltem Hg, sogen. Aethiops per se, mit 1,5 Thln. P (Pelletier); beim Erhitzen der beiden Elemente in geschlossenem Rohre unter Druck bildet sich kein Phosphid (Emmerling, B. **1879**. 152). Entsteht ferner bei der Digestion von 2 Thln. HgO mit 1,5 Thln. P und H_2O neben $Hg_3P_2O_8$ (Pelletier), aus erh. Hg_2Cl_2 und P-Dampf (Davy), beim Kochen von $HgCl_2$ mit P (Boullay, A. ch. **34**. 345), aus $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. beim Einleiten von PH_3 (Thomson), beim schwachen Erhitzen von $HgCl_2$ mit PH_3 (Rose, P. A. **24**. 335). Das Phosphid von Pelletier ist schwarz, mit dem Messer zu schneiden, entlässt beim Erhitzen zuerst P, dann Hg, verliert durch Oxydation an der Luft den P, das von Davy ist braun, schmilzt noch nicht beim Sied. des Hg, kann unverändert aufbewahrt werden. Dunkelbraune Flocken (Thomson), pomeranzengelbes Sublimat, das bei raschem Erhitzen in die Bestandtheile zerfällt (Rose l. c.). Formel nicht bekannt.

Hg_3P_2. Nach Granger (C. r. **115**. 229) bildet sich bei der Einwirkung von PJ_2 auf Hg bei 275 bis 300° im geschlossenen Rohre Hg_3P_2 neben HgJ_2, das durch KJ-Lsg. ausgezogen werden kann; beim Leiten von PJ_2-Dampf über auf 250° erh. Hg sublimiren Hg_3P_2 und PJ_2 zusammen, sind schwer von einander zu trennen. Hg_3P_2 bildet schöne, metallglänzende, rhomboëdrische Kryst., ist in der Kälte unveränderlich, wird beim Erwärmen in die beiden Elemente zersetzt; entzündet sich beim Erwärmen an der Luft; HCl, ebenso HNO_3 ohne Wirkung, Königswässer löst es leicht.

Verbindungen des Quecksilberphosphids. $Hg_3P_2.3HgCl_2.3H_2O$, vielleicht als $2(PHg_2Cl.HgCl_2).3H_2O$, Dimercuriphosphoniumdoppelsalz, zu betrachten, wird erhalten beim Einleiten von PH_3 in wässerige oder alkoholische Lsg. von $HgCl_2$ nach: $3HgCl_2 + PH_3 = PHg_2Cl.HgCl_2 + 3HCl$; das Gas wird vollständig absorbirt. Bei Luftabschluss wird weder H_3PO_3, noch H_3PO_4 gebildet, die frei gewordene HCl löst den

Niederschlag nicht. Bei hinreichendem Einleiten wird das Hg vollständig gefällt; der Niederschlag ist mit kaltem H_2O zu waschen, zu pressen, und im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen. Gelbes Pulver, das beim Erhitzen bei Luftabschluss in HCl, Hg und zurückbleibende H_3PO_4, bei raschem Erhitzen auch unter Bildung von H, PH_3 und P-Dampf zersetzt wird; H_2O zersetzt beim Kochen in Hg, HCl und H_3PO_3, kaltes H_2O, auch feuchte Luft, ebenso nur langsam; H_2S führt das in H_2O suspendirte Pulver in ein Gemenge von Hg, HgS und Quecksilberphosphid über, in Lsg. bleiben HCl und H_3PO_3. Verd. HNO_3 gibt beim Erwärmen unter Entwickelung von NO H_3PO_4 und Hg_2Cl_2; konz. KOH gibt beim Kochen dieselben Produkte wie H_2O (Rose, P. A. 40. 75). Beim Einleiten von PH_3 in wässerige $HgBr_2$-Lsg. entsteht ein braungelber, nicht näher untersuchter Niederschlag, der unter H_2O in Folge Abscheidung von Hg schwarz wird (Rose l. c.).

$Hg_3P_2.6HgO.4SO_3.4H_2O$ fällt beim Einleiten von PH_3 in die H_2SO_4-Lsg. von $HgSO_4$ als zuerst gelber, bald weiss werdender, schwerer Niederschlag, der mit kaltem H_2O zu waschen, zu pressen und im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen ist. Nach dem Trocknen gelb, wird durch Anziehen von H_2O aus der Luft wieder weiss, beim Erhitzen unter Luftabschluss in Hg, SO_2, H_2SO_4 und geschmolzene HPO_3 zersetzt, ganz lösl. in HCl + HNO_3 (Rose l. c.).

$Hg_3P_2.6HgO.3N_2O_5$ wird aus verd. $Hg(NO_3)_2$-Lsg. durch PH_3 als anfangs gelber, bald weiss werdender Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen im Vakuum gelb, durch Anziehen von H_2O wieder weiss wird, bei gelindem Erhitzen heftig, durch Stoss schwächer verpufft, auch in trockenem Cl explodirt. In H_2O suspendirt, wird die Verbindung von eingeleitetem Cl ruhig gelöst (Rose l. c.).

Mercuriphosphit. Der durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit H_3PO_3 entstehende weisse Niederschlag verwandelt sich beim Erwärmen der Flüss. rasch in metallisches Hg (Rose, Hdb. der anal. Ch. **1867.** 1, 331).

Mercurophosphate.

Mercuroorthophosphat $(Hg_2)_3P_2O_8$, auch Hg_3PO_4, entsteht durch Fällung von überschüssiger Na_2HPO_4-Lsg. mit $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. als weisser, amorpher Niederschlag (Gerhardt, Comptes chim. 1849. 225; Haack, Inaug.-Diss. Halle 1890); wird beim schwachen Glühen im Rohr in Hg und $Hg_3P_2O_8$ zersetzt (Gerhardt).

$(Hg_2)_3P_2O_8.Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$ wird auf Zusatz von Na_2HPO_4-Lsg. zu überschüssiger, HNO_3 enthaltender Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ als anfangs sich lösender, dann bleibender Niederschlag erhalten. Weisses, auch schwach gelbliches, aus mikroskopischen, prismatischen Blättchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung sublimirt HgO neben entweichendem NO_2 (Gerhardt l. c.).

5**$(Hg_2)_3P_2O_8.2Hg_2(NO_3)_2.2Hg_2O.2H_2O$**. Der nach der Vorschrift für das vorstehende Doppelsalz erhaltene Niederschlag, der nach der Fällung weiss, beim Auswaschen unter starker Schrumpfung schwach gelb gefärbt wird, hat nicht die von Gerhardt gegebene Formel,

sondern die hier aufgestellte; wahrscheinlich entsteht das basische $Hg_2(NO_3)_2$ erst beim Auswaschen (Haack l. c.).

Mercuropyrophosphat $(Hg_2)_2P_2O_7.H_2O$ entsteht durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit $Na_4P_2O_7$ als weisses, schweres Krystallpulver, das beim Rothglühen in $Hg(PO_3)_2$ übergeht. HCl zersetzt, HNO_3 löst es (Schwarzenberg, A. 65. 133); in $Na_4P_2O_7$-Lsg. lösl. (Stromeyer; Schwarzenberg), beim Kochen der Lsg. tritt Schwärzung ein (Schwazenberg); ist bei 100° getrocknet darin unlösl., schwärzt sich aber beim Kochen (Schwarzenberg), ist überhaupt darin unlösl., schwärzt sich auch beim Kochen damit nicht (Gmelin).

Mercurohexametaphosphat $(Hg_2)_3(PO_3)_6$ fällt aus dem Na-Salz durch $Hg_2(NO_3)_2$ als reichlicher, weisser, im Ueberschuss des Na-Salzes lösl. Niederschlag, der beim Kochen harzig, dann schwerlösl. wird (Rose).

Mercuriphosphate.

Mercuriorthophosphat $Hg_3P_2O_8$ entsteht beim schwachen Glühen von $(Hg_2)_3P_2O_8$; durch Fällung von überschüssigem Na_2HPO_4 mit $Hg(NO_3)_2$ (Gerhardt l. c.); aus stark saurer Hg-Lsg. fällt durch beliebige Mengen von Na_2HPO_4 immer reines, weisses $Hg_3P_2O_8$, aus möglichst neutraler Lsg. dagegen bei Ueberschuss des $Hg(NO_3)_2$ ein Gemenge von Phosphat und etwas $Hg(NO_3)_2$, bei Ueberschuss von Na_2HPO_4 ein Gemenge von Phosphat und basischem Nitrat, das um so basischer ist, je grösser der Ueberschuss von Na_2HPO_4; durch heisses H_2O entsteht daraus ein Gemenge von $Hg_3P_2O_8$ und durch Essigsäure ausziehbarem HgO; die gelblich oder gelb gefärbten Niederschläge, d. i. Gemenge von Phosphat und HgO, werden deshalb beim Kochen mit Essigsäure weiss (Haack l. c.). Durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$-Lsg. mit NaH_2PO_4 oder H_3PO_4-Lsg. (Haack l. c.). Aus $HgCl_2$ und Na_2HPO_4 bildet sich basisches $HgCl_2$, aus $3HgO.SO_3$ und Na_2HPO_4 ein Gemenge von $Hg_3P_2O_8$ und in Essigsäure lösl. HgO (Haack l. c.).

Weisser, aus saurer Lsg. krystallin. Niederschlag, der sich beim jedesmaligen Erhitzen gelb färbt (Trommsdorff, N. Tr. 17. 1, 263; Gerhardt l. c.); schweres, weisses, krystallin. Pulver, aus der Lsg. in heissem H_2O in kleinen, glänzenden Nadeln kryst. (Haack l. c.). Verliert lufttrocken bei 100° kein H_2O, in höherer T. etwas mechanisch eingeschlossenes (Jörgensen); backt beim Erhitzen zusammen, schmilzt weiterhin zur dicken, dunkelgelben Flüss., die beim Erkalten undurchsichtig (Trommsdorff), krystallin. (Jörgensen) erstarrt, in höherer T. unter Entwickelung von Hg, O und Bildung eines erst bei längerem Glühen ganz flüchtigen HgO-haltigen Rückstandes zersetzt wird (Trommsdorff). In H_2O unlösl., in heissem H_2O etwas lösl., daraus beim Abkühlen kryst. (Haack); HCl verd. löst in der Kälte langsam, in der Wärme rasch; konz. auch in der Kälte unter Wärmeentwickelung rasch und reichlich; aus der zur Trockne gebrachten Lsg. zieht Alk. $HgCl_2$ aus. NaCl-Lsg. löst frisch gefälltes, flockiges leicht; krystallin. dagegen nur schwer oder nicht (Liebig, A. 85. 307), das trockene $Hg_2P_3O_8$ wird durch NaCl in Oxychlorid verwandelt, dasselbe

entsteht auch aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg., wird aber durch die HNO_3 in Lsg. gebracht, und nur in diesem Sinne ist $Hg_3P_2O_8$ in NaCl lösl. (Haack). SO_2 reduzirt langsam und unvollständig zu Hg; NH_3 löst H_3PO_4 und etwas HgO (Wittstein, Rep. 57. 60); NH_4Cl löst bei 6 Thln. auf 1 Thl. Salz (Trommsdorff), auch $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$ lösen vollständig (Wittstein); HNO_3 löst schwieriger (Haack); H_3PO_3 wirkt wie SO_2, H_3PO_4 löst es (Gmelin), löst nicht (Haack); KOH-Lsg. entzieht alle H_3PO_4, K_2CO_3 nur einen Theil, daneben auch etwas HgO (Liebig l. c.); Alk. löst nicht.

Mercuripyrophosphat $Hg_2P_2O_7$ bildet sich durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$ mit $Na_4P_2O_7$ als weisser, später gelblichrother Niederschlag (Schwarzenberg l. c.); aus $HgCl_2$ entsteht $HgCl_2.4HgO$, kein Phosphat (Reynoso, C. r. 34. 795). Lösl. in NaCl-Lsg., wie $Hg_3P_2O_8$ (Liebig), auch in Säuren (Schwarzenberg); $Na_4P_2O_7$ löst es nicht, Na_2HPO_4 geht beim Kochen in $Na_4P_2O_7$ über; wird durch KOH zersetzt (Schwarzenberg).

Mercuritrimetaphosphat $Hg_3(PO_3)_6$ fällt mit $Na_3(PO_3)_3$ erst allmählich (Fleitmann und Henneberg).

Mercurihexametaphosphat fällt sofort als weisser Niederschlag, der sich bei gewöhnlicher T. schon in ein dickes Oel verwandelt (Rose).

Mercuromercuriorthophosphat $7Hg_2O.14HgO.2P_2O_5.20H_2O$ entsteht durch Einwirkung von konz. Na_2HPO_4-Lsg. auf festes $Hg_2O.2HgO.N_2O_5$ beim mässigen Erwärmen unter dunkler Gelbfärbung, verliert das H_2O nicht bei 100°, sondern erst bei der Zersetzungs-T., wird im feuchten Zustande an der Luft oberflächlich schwarz (Brooks, P. A. 66. 63).

Mercuritriamidopyrophosphat $Hg_2[P_2O_3(NH)_3O]$ bildet sich beim Kochen von HgO mit der freien Säure, auch aus wässerigen Lsgn. von $HgCl_2$ oder $HgCl_2.NH_4Cl$ und der Säure. Schweres, weisses, körniges Pulver, das am Lichte gelblich, weiterhin dunkel wird; KJ färbt es scharlachroth, zieht das Hg aus (Gladstone und Holmes, Soc. [2] 4. 1).

Dimercuriammoniumphosphat $Hg(NHg_2).PO_4$ (?) entsteht bei der Digestion von frisch gefälltem HgO mit $(NH_4)_2HPO_4$-Lsg. bei gewöhnlicher T. in einigen Tagen, beim Kochen viel rascher unter Freiwerden von NH_3. Gelbliches, fast weisses, lichtbeständiges Pulver, das beim Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiss wird, in höherer T. unter schwachem Zischen und Entwickelung von viel H_2O, NH_3 und Hg-Dampf schmilzt, zur farblosen, spröden, rissigen, gummiartigen Masse erstarrt. In HCl lösl., wird durch HNO_3 zersetzt, aber nicht vollständig gelöst. KOH entwickelt selbst beim Kochen kein NH_3, KJ und K_2S entbinden den ganzen N als NH_3 (Hirzel l. c.). Nach Rammelsberg (A. B. 1888. 173) soll die Verbindung $(NHg_2)_3PO_4.2NHg_2.OH.10H_2O$ sein.

Quecksilberphosphorjodid Hg_2PJ_3, als $JP{<}^{HgJ}_{HgJ}$ zu betrachten, bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischer P-Lsg. auf alkoholische HgJ_2-Lsg. nach: $8HgJ_2 + 6P = 4Hg_2PJ_3 + 2PJ_2$; mit dem im

Alk. enthaltenen H_2O gibt PJ_2 weiterhin H_3PO_3, H_3PO_4 und HJ resp. C_2H_5J. Gelblicher, durch überschüssiges HgJ_2 rothgelb gefärbter Niederschlag, beim Erhitzen nach: $4Hg_2PJ_3 = 4HgJ_2 + 2Hg_2J_2 + P_4$ zersetzlich (Venturoli; L'Orosi **13**. 295).

Quecksilber und Arsen.

Geschichtliches über Amalgame im Allgemeinen siehe unten bei Verbindungen mit den anderen Metallen.

Quecksilberarsenid. Beim Erhitzen von gepulvertem As mit Hg unter Umrühren entsteht eine graue Verbindung von 5 Thln. Hg und 1 Thl. As (Bergmann), durch Sublimiren von HgO, As_4O_6 und Kohle (Dranty, J. Ch. méd. **12**. 650) nur ein Gemenge von Hg, As und As_4O_6, keine Verbindung (Lassaigue l. c.); befeuchtete As_4O_6 wird durch Natriumamalgam unter Wärmeentwickelung zu As reduzirt, eine Verbindung entsteht auch hierbei nicht (Böttger).

Mercuroarsenit. Die Lsg. von $Hg_2(NO_3)_2$ gibt mit wässeriger Lsg. von As_4O_6 oder $K_4As_2O_5$ einen weissen, in HNO_3 lösl. Niederschlag (Simon, P. A. **40**. 442); entsteht auch durch Digestion von Hg mit wässeriger Lsg. von H_3AsO_4 (Berzelius).

Mercuriarsenit. Die Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ wird durch Lsg. von As_4O_6 weiss gefällt; der Niederschlag ist in $K_4As_2O_5$, auch HNO_3 lösl.

Mercuroarseniate. Mercuroorthoarseniat $(Hg_2)_3As_2O_8$ oder Hg_3AsO_4. Auf Zusatz der Lsgn. von H_3AsO_4 oder Na_2HAsO_4 zu $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. entsteht anfangs eine weisse, aus $(Hg_2)_3As_2O_8$ und $Hg_2(NO_3)_2$ bestehende Fällung; der Niederschlag geht unter Aenderung seiner Farbe von Weiss in Gelb, Orange, Roth und Purpurroth in reines $(Hg_2)_3As_2O_8$ über (Simon, P. A. **41**. 424); die Zusammensetzung wurde irrthümlich zu $(Hg_2)_2As_2O_7$, auch $(Hg_2)_2H_2As_2O_8.H_2O$ angegeben. Entsteht beim Erhitzen von Hg mit H_3AsO_4-Lsg. auf 230° als rhombische Prismen mit bemerkenswerthem Dichroïsmus (Coloriano, Bl. [2] **45**. 709); beim Fällen von Na_2HAsO_4 mit äquivalenten Mengen von kalter $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. als gelblicher, bald orangeroth werdender Niederschlag (Haack, Inaug.-Diss. Halle 1890); der bei Ueberschuss von $Hg_2(NO_3)_2$ entstehende mattgelbe, fast weisse Niederschlag ist ein Doppelsalz mit dem Nitrat (Simon), mit basischem Nitrat (Haack), geht aber bei Digestion mit Na_2HAsO_4-Lsg. schnell in reines $(Hg_2)_3As_2O_8$ über (Haack).

Braunroth, auch purpurroth, aus feinen Nadeln bestehend (Simon), orangeroth, amorph (Haack); gibt nach dem Trocknen bei 100° erst bei stärkerem Erhitzen etwas Krystallwasser (Simon). Gibt bei 120° nur eine sehr geringe Menge H_2O (Haack), zerfällt in höherer T. in Hg, As_4O_6 und O. HCl zersetzt in der Kälte in Hg_2Cl_2 und H_3AsO_4, beim Kochen bilden sich Hg uud $HgCl_2$; HNO_3 oxydirt beim Kochen zu $Hg_3As_2O_8$, kalte HNO_3 löst unverändert, NH_3 fällt aus der Lsg. die ursprüngliche Verbindung; sehr wlösl. in NH_4NO_3-Lsg., scheidet sich daraus schön roth, krystallin. ab, ist unlösl. in H_2O, Alk., Essigsäure (Simon l. c.).

Mercurometaarseniat $Hg_2O . As_2O_5$ oder $Hg_2(AsO_3)_2$ wird beim Eindampfen des vorigen, auch von Hg_2O mit wässeriger H_3AsO_4-Lsg. zur Trockne und Ausziehen der Masse mit H_2O erhalten. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade weisses, nicht krystallin., wasserfreies Pulver, wird beim Glühen unter Entwickelung von Hg in $Hg_3As_2O_8$, weiterhin wie dieses zersetzt. HCl, auch HNO_3 verhalten sich in der Wärme wie gegen das vorige, kalte HNO_3 löst schwieriger, NH_3 fällt aus der Lsg. $(Hg_2)_3As_2O_8$, KOH führt in dasselbe Salz über, H_2O, Alk., Essigsäure lösen es nicht.

$\mathbf{(Hg_2)_3As_2O_8 . Hg_2(NO_3)_2 . 2H_2O}$ entsteht durch Diffusion von wässerigem NH_3 in die Lsg. von $(Hg_2)_3As_2O_8$ in HNO_3 als gelblichweisse Warzen und Nadeln; beim Neutralisiren derselben Lsg. mit NH_3 bis zur eben beginnenden Fällung in der Wärme und Abkühlen als Warzen; durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$ mit sehr wenig H_3AsO_4 als weisses Pulver. Entwickelt mit H_2SO_4, ebenso beim Erhitzen N_2O_3; aus der Lsg. in HNO_3 fällt NH_3 $(Hg_2)_3As_2O_8$ (Simon l. c.).

$\mathbf{3(Hg_2)_3As_2O_8 . Hg_2(NO_3)_2 . 2Hg_2O}$ wird durch Fällung eines grossen Ueberschusses von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit Na_2HAsO_4 in der Kälte als mattgelber, fast weisser, voluminöser Niederschlag erhalten, der mit kaltem H_2O ausgewaschen stark zusammenschrumpft, einen schmutziggelben Farbenton annimmt. Bei Anwendung von überschüssigem Na_2HAsO_4 entsteht anfangs dieselbe weisse Fällung, von einem gewissen Punkte an tritt Orangefärbung ein, dabei geht das Doppelsalz in $(Hg_2)_3As_2O_8$ über (Haack l. c.).

Mercuriarseniate. Mercuriorthoarseniat $Hg_3As_2O_8$ entsteht beim Erhitzen von Hg mit fester H_3AsO_4 neben As_4O_6; durch Fällung von $Hg(NO_3)_2$ mit H_3AsO_4 oder von $HgCl_2$ mit Na_2HAsO_4 (Bergmann, 1779). Aus möglichst neutraler $Hg(NO_3)_2$-Lsg. und Na_2HAsO_4 bereitet, enthält es stets etwas $Hg(NO_3)_2$ und $NaNO_3$, aus stark saurer Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ dargestellt ist es rein; aus $HgCl_2$-Lsg. entstehen Doppelsalze mit $HgCl_2$, aus $HgSO_4$ beim Kochen mit Na_2HAsO_4-Lsg. ein Gemenge von $Hg_3As_2O_8$ und HgO, durch Kochen mit $C_2H_4O_2$ geht es in $Hg_3As_2O_8$ über (Haack l. c.).

Gelber Niederschlag (Bergmann), schweres, citronengelbes Pulver (Haack); in H_2O spurenweise lösl., scheidet sich beim Erkalten der wässerigen Lsg. als glänzende Flitter ab; llösl. in HCl, wlösl. in HNO_3, unlösl. in H_3AsO_4 (Haack), nach Bergmann darin lösl.; wird von H_2O auch beim Kochen nicht verändert. NaCl führt in rothbraunes Oxychlorid über, KBr färbt zuerst braun, löst sodann mit Ausnahme eines geringen gelben Rückstandes, KJ bildet HgJ_2 und löst dann vollständig, mit $AgNO_3$ setzt es sich unter Austausch von Säure und Metall, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme um (Haack).

$\mathbf{3Hg_3As_2O_8 . 5HgCl_2 . 8HgO . 62H_2O}$ entsteht durch Fällung einer kalten Lsg. von 3 Mol. $HgCl_2$ mit 1 Mol. Na_2HAsO_4 als citronengelber Niederschlag, dabei wird jedoch nur ein kleiner Theil des $HgCl_2$ gefällt; bei Anwendung von $3HgCl_2$ und $4Na_2HAsO_4$ entsteht neben der gelben auch eine braune Fällung, wahrscheinlich eines Oxychlorides; der gelbe Niederschlag gab nach thunlichster Trennung von dem braunen Körper die Formel $3Hg_3As_2O_8 . 5HgCl_2 . 9HgO . 3H_2O$, ist sonach mit Ausnahme des H_2O-Gehaltes wohl identisch mit dem anderen (Haack).

Quecksilberarsenchlorid $AsHg_3Cl_3$ fällt beim Einleiten von AsH_3 in $HgCl_2$-Lsg. als braungelber Niederschlag, der mit kaltem H_2O zu waschen, im Vakuum zu trocknen ist (Rose, P. A. 51. 423); der beim Einleiten von AsH_3 in alkoholische oder ätherische Lsg. von $HgCl_2$ entstehende dunkle, veränderliche Niederschlag enthält zufolge seiner Bildung nach: $2HgCl_2 + AsH_3 = HAs(HgCl)_2 + 2HCl$ wahrscheinlich H, wäre somit als ein AsH_3-Derivat anzusehen (Franceschi; L'Orosi, 13. 289); vergl. das folgende. Wird beim Erhitzen im Rohre ohne Gasentwickelung in Hg_2Cl_2, As und ein gelbweisses Sublimat zersetzt, unter H_2O schwarz durch Bildung von Hg nach: $2AsHg_3Cl_3 + 3H_2O = 6Hg + As_2O_3 + 6HCl$ (Rose l. c.), beim Kochen mit H_2O zersetzt nach: $3HAs(HgCl)_2 + 3H_2O = 3Hg_2O + AsCl_3 + 2AsH_3 + 3HCl$ (Franceschi l. c.); scheidet mit mässig erw. HNO_3 Hg_2Cl_2 ab (Rose).

$AsHg_2Cl_2$ (?), vielleicht $HAs(HgCl)_2$, entsteht beim Erhitzen von Hg_2Cl_2 und As neben etwas $AsCl_3$ (Berzelius, Schw. 21. 339); beim Sublimiren von 1 Thl. As und 3 Thln. Hg_2Cl_2 bilden sich eine harte rothgelbe Masse und Hg als Rückstand, eine gelbe bis rothgelbe, dichte Masse von wechselnder Zusammensetzung, hyazinthrothe Kryst. von $As(HgCl)_2$ und braune, dendritische Kryst. von AsHgCl als Sublimat (Capitaine, J. Ph. 25. 559), die mechanisch von einander zu trennen sind. Schwärzt sich sehr langsam im Sonnenlichte, ist beim Erhitzen zum Theil unzersetzt flüchtig, zum Theil zerfällt es nach: $3AsHg_2Cl_2 = 6Hg + As + 2AsCl_3$, wird unter H_2O, besonders beim Kochen, zersetzt nach: $3AsHg_2Cl_2 + 3H_2O = 6Hg + As + As_2O_3 + 6HCl$ (Capitaine l. c.).

AsHgCl, entstanden wie voriges, ist als Pulver gelb; färbt sich am Sonnenlichte, auch im Vakuum, in einigen Augenblicken grünlich, zuletzt schwarz, wird beim Erhitzen nach: $3AsHgCl = 3Hg + 2As + AsCl_3$ zersetzt, analog auch unter H_2O (Capitaine l. c.).

Quecksilber und Antimon.

Quecksilberantimonid. Die beiden Elemente wirken in der Kälte nicht auf einander; beim Mischen von 3 Thln. erh. Hg und 1 Thl. geschmolzenem Sb und Durchrühren erfolgt Bildung eines weichen Amalgams, das beim Reiben an der Luft, auch beim Schütteln mit H_2O das Sb als schwarzes Pulver abgibt (Wallerius, Phys. Ch. 2. 1, 84); beim Zusammenreiben von 2 Thln. Sb und 1 Thl. Hg mit wenig HCl tritt gleichfalls Vereinigung ein (Rudolfi l. c. 85). Natriumamalgam scheidet aus ges. $C_4H_4K(SbO)O_6$-Lsg. Sb in schwarzgrauen, metallglänzenden Schuppen ab ohne Bildung eines Amalgams (Böttger). Nach Schumann (Inaug.-Diss. Leipzig 1891) verbinden sich nach dem Verfahren von Rudolfi beliebige Mengen der Elemente, wenn die Reibschale durch Einstellen in siedendes H_2O erw. wird; durch Zusammenreiben von angefeuchtetem Sb-Pulver und weichem Natriumamalgam, sodann Auspressen wird eine weiche, wenig kohärente, metallglänzende, an der Luft unveränderliche Masse erhalten, die durch langes Reiben an der Luft oder mit H_2O zum feinen Pulver neben Hg zerfällt; bei 56,6 % Sb ist SG. 7,17, der Rechnung nach 8,9; durch

Elektrolyse einer $SbCl_3$-Lsg. entsteht kein einheitlicher Körper, ebensowenig aus $SbCl_3$ und Zinkamalgam.

Mercuroantimoniat. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. wird durch $K_4Sb_2O_7$ pomeranzengelb gefällt, in H_2O unlösl. (Berzelius).

Mercuriantimoniat. Beim Erhitzen von 1 Thl. Sb mit 8 Thln. HgO bildet sich unter Erglühen und Verflüchtigung von Hg ein dunkelolivengrünes Pulver, das sich in höherer T. in Hg, Sb_2O_5, weiterhin Sb_2O_3 (?) und O zersetzt. Alkalien und Säuren lösen fast nicht, konz. H_2SO_4 nur schwierig, die Lsg. wird durch NH_3 grün gefällt; aus HgO-Salzlsgn. fällt $K_2Sb_2O_7$ einen pomeranzengelben Niederschlag (Berzelius).

Quecksilber und Wismuth.

Die beiden Elemente vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T., leichter noch beim Eingiessen von 2 Thln. heissem Hg in 1 Thl. geschmolzenes Bi als anfänglich weiches, allmählich krystallin. werdendes Amalgam (vergl. auch Schumann l. c.). Beim Eingiessen von geschmolzenem Bi in erw. Hg und Auspressen des überschüssigen Hg durch Leder entsteht $HgBi_2$ (Crookewitt, J. **1847/48**. 393). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf befeuchtetes $Bi(NO_3)_3$ oder eine Lsg. desselben scheidet sich unter Entwickelung von H schwarzes, pulveriges Bi neben einem dicken Wismuthamalgam ab (Böttger; Schumann l. c.). Bei geringem Gehalte an Bi bleibt Hg fast unverändert flüss.; schon bei einem Gehalte von 1 : 8000 bildet sich beim Schütteln mit Luft ein schwarzes Pulver (Lucas, N. Tr. **10**. 1, 195); nach Serullas (A. ch. **34**. 192) lässt sich durch Schütteln mit Kaliumamalgam und H_2O noch 1 Thl. Bi in 1200000 Thln. Hg durch Bildung eines schwarzen, den Gefässwandungen sich anhängenden Pulvers erkennen. Aus Wismuthamalgam bildet sich beim Schütteln mit H_2O, besonders H_2SO_4-haltigem, rasch H_2O_2 (Schönbein, P. A. **112**. 445).

SG. der Hg-Bi-Verbindungen ist nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] **18**. 354) für HgBi 11,208; $HgBi_2$ 10,693, nach Crookewitt (l. c.) nur 10,45; $HgBi_3$ 10,474, $HgBi_4$ 10,350, $HgBi_5$ 10,240. Die Leitungsfähigkeit von Wismuthamalgam für den Strom ist selbst bei einem Gehalte von über 2% Bi grösser als die des Hg, das selbst besser leitet als Bi für sich (Michaelis, P. A. [2] Beibl. **9**. 267), bei 1 bis 2% Bi soll die Leitungsfähigkeit geringer als die des Hg sein (Matthiessen, J. **1860**. 114).

Quecksilber und Kohlenstoff.

Mercurokarbonat Hg_2CO_3 entsteht bei der Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$ mit Alkalikarbonat oder Hydrokarbonat; mit letzterem ist zur vollständigen Zersetzung von mitgefälltem basischem Nitrat längere Zeit zu digeriren, dann rasch abzuwaschen und im Vakuum über H_2SO_4 zu trocknen (Setterberg, P. A. **19**. 59); auch durch Zusammenreiben

von kryst. $Hg_2(NO_3)_2$ mit $NaHCO_3$ und etwas H_2O (Rose, P. A. **53.** 117); durch Fällen einer kalt ges. Lsg. von $KHCO_3$ mit sehr verd. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg., Waschen des Niederschlages mit CO_2-haltigem H_2O und Trocknen über H_2SO_4 bei Luftabschluss bereitet ist es frei von metallischem Hg (Lefort, J. Ph. Juillet **1845.** 5).

Gelbes (Setterberg, Rose), hellgelbes (Lefort) Pulver, wird am Lichte unter Bildung von metallischem Hg schwarz (Lefort), geht an der Luft in Hg über (Proust), wird bei 130° unter Verlust von CO_2 in HgO und Hg zersetzt (Lefort). H_2O zersetzt ebenso in mässiger Wärme allmählich (Wittstein, Rep. **57.** 42), beim Kochen sofort (Rose); NH_3 schwärzt es, löst sodann unter Abscheidung von metallischem Hg; aus der Lsg. scheidet sich beim Verdunsten $(NHg_2)O.5H_2O$ ab (Wittstein); K_2CO_3 oder Na_2CO_3 entziehen CO_2 unter Schwärzung, bei der Darstellung mit diesen Karbonaten ist deshalb ein Ueberschuss zu vermeiden (Pfaff).

Mercurikarbonat $4HgO.CO_2$ entsteht auf Zusatz einer $Hg(NO_3)_2$-Lsg. zu einem grossen Ueberschuss von K_2CO_3- oder Na_2CO_3-Lsg. (Millon, A. ch. [3] **19.** 368); bei der umgekehrten Fällung (Phillips, A. Phil. **26.** 109) ist es oft HNO_3-haltig (Millon). Ockerbraunes, amorphes Pulver; wird durch Trocknen bei 130° nicht zersetzt, auch nicht durch Waschen mit kaltem H_2O; KOH führt in gelbes HgO über (Millon).

3**HgO.CO**$_2$ entsteht wie voriges, jedoch mit $KHCO_3$ (Setterberg l. c.); aus $HgCl_2$ werden Oxychloride gefällt. Dunkelbraunes Pulver, nach Phillips mit dem vorigen identisch, etwas lösl. in NH_4Cl-Lsg. (Wittstein, Brett); CO_2-haltiges H_2O, auch K_2CO_3-Lsg. lösen gleichfalls etwas (Berzelius); beim Kochen mit $KHCO_3$-Lsg. wird fast alle CO_2 entzogen (Setterberg).

Dimercuriammoniumkarbonat $(NHg_2)_2CO_3.2H_2O$, vielleicht $1,5H_2O$, bisher als Oxydimercuriammoniumkarbonat bezeichnet, die richtige Formulirung von Rammelsberg (A. B. **1888.** 173), entsteht beim Einleiten von CO_2 in eine Suspension von $(NHg_2)_2O.5H_2O$ (Millon, A. ch. [3] **18.** 397), auch aus $(NHg_2)_2O.5H_2O$ mit $KHCO_3$ oder $(NH_4)_2CO_3$ (Millon); auf Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. zu mit H_2O zum dünnen Brei verriebenen, gelben HgO und kurzes Aufkochen, sobald das HgO anfängt, weiss zu werden (Hirzel, Einwirkung des HgO auf NH_3. Leipzig 1852).

Schneeweisses, schweres Pulver, durch Kochen mit $(NH_4)_2CO_3$ dargestellt schwach gelblich (Hirzel), wird am Lichte sehr schnell grau, das mit $(NH_4)_2CO_3$ bereitete nur allmählich (Hirzel). Gut getrocknet verliert es beim Erhitzen auf 130° nichts, auf 145° etwas H_2O und wird dunkler; bei 180 bis 200° entweicht wieder H_2O und NH_3 unter Zurücklassung eines gelben, noch alle CO_2 enthaltenden Rückstandes, aus dem nur konz. HCl, andere Säuren nicht, CO_2 entwickelt (Millon); wird beim Erhitzen im Röhrchen unter Braunfärbung, Entwickelung von H_2O, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ und Hg zersetzt (Hirzel); HCl führt in $NHg_2Cl.NH_4Cl$ über, löst es beim Erwärmen, H_2SO_4 ist in der Kälte fast ohne Wirkung, bildet beim Kochen das entsprechende Sulfat, HNO_3 führt unter Entwickelung von CO_2 in das entsprechende Nitrat über, KOH entwickelt auch beim Kochen kein NH_3, KJ oder K_2S entwickeln allen N als NH_3 (Hirzel).

Quecksilbercyanid.

$Hg(CN)_2$; MG. 251,76; 100 Thle. enthalten 79,36 Hg, 20,64 CN.

Die dem Hg_2O entsprechende CN-Verbindung existirt nicht; mit Hg_2O, Hg_2Cl_2 oder $Hg_2(NO_3)_2$ bildet HCN $Hg(CN)_2$, Hg und H_2O, resp. HCl oder HNO_3; $Hg_2(NO_3)_2$ und KCN geben $Hg(CN)_2$, Hg und KNO_3 (Scheele, Opusc. 2. 159).

Von Scheele (l. c.) entdeckt.

Bildung. HgO absorbirt gasförmige HCN in der Kälte, wie in der Wärme sehr rasch (Gay-Lussac, Schw. **16.** 31). Wässerige HCN löst HgO unter bedeutender Wärmeentwickelung, konz. sogar unter Explosion (Gay-Lussac). HgO-Salze setzen sich unter Freiwerden der betreffenden Säure mit HCN in $Hg(CN)_2$ um (Scheele). Entsteht aus HgO und Metallcyaniden mit Ausnahme von $Pd(CN)_2$ nach: $HgO + 2RCN = Hg(CN)_2 + R_2O$ (Proust, N. Gehl. 3. 582); auch aus HgO und Ferrocyanmetallen, besonders Berlinerblau, beim Kochen (Scheele).

Zur Darstellung wird am besten wässerige HCN mit HgO bis zum Verschwinden des Geruches der HCN geschüttelt; beim Erwärmen wird leicht mehr HgO gelöst und $Hg(CN)_2.HgO$ gebildet (Proust l. c.); nach dieser Methode wird es am reinsten erhalten (Schrader, Rep. **12.** 122; Winckler l. c. **31.** 471; Chevallier und Deleschamps, J. Ch. méd. 6. 35; Martius, Rep. **41.** 209); zur Darstellung aus Berlinerblau wird dieses mit der gleichen Menge von HgO und viel H_2O gekocht (Scheele), aus dem Filtr. in Lsg. gegangenes Fe durch Kochen mit HgO gefällt (Proust) und der Ueberschuss des gelösten HgO durch HCN neutralisirt (Gay-Lussac); auch durch Kochen von Berlinerblau mit $HgSO_4$ (Desfosses, J. Ch. méd. **6.** 261; Geiger, Mag. Pharm. **34.** 133; Liebig, P. A. **24.** 365); statt Berlinerblau können auch $Ba_2Fe(CN)_6$ oder $Pb_2Fe(CN)_6$ benutzt werden (Duflos, Schw. **65.** 112, 235).

Eigenschaften. Farblose, quadratische Säulen (Brooke, A. Phil. **22.** 43). SG. 3,77 (Boedecker, J. **1860.** 17), 4,0262 bei 12°, 4,0036 bei 14,2°, 4,0026 bei 22° (Clarke, Sill. [3] **16.** 401), 3,990 bis 4,011 (Schröder, B. **13.** 1073). Die Bildungswärme für $[Hg,(CN)^2] = 18950$ cal., für $[Hg,(CN)^2,Aq] = 15980$ cal., für $[HgO,H^2(CN)^2 \text{ Gas}] = 45910$ cal. (Thomsen, Thermochem. Unters. 3. 376), für $HgO + 2HCN$ gelöst $= Hg(CN)_2$ fest $= 34000$ cal., für $HgO + 2HCN$ flüss. $= 34800$ cal., für $HgO + 2HCN$ Gas $= 36600$ cal. (Berthelot, C. r. **77.** 388), nach späteren Bestimmungen für $HgO + 2HCN$ (1 Aeq. in 4 l) $= Hg(CN)_2$ gelöst bei 15° 31000 cal., $= Hg(CN)_2$ fest 33600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **29.** 249). Schmeckt bitter, metallisch, wirkt giftig wie $HgCl_2$ und HCN zusammen; über toxikologisches Verhalten vergl. Marenco (Ann. chim. farm. [4] 6. 172). Ziemlich llösl. in H_2O; die Gefrierpunktserniedrigung der 1%igen Lsg. ist 0,059°, Dampfspannungsverminderung derselben 0,087 × 7,6

(Raoult. C. r. 87. 167). Lösungswärme = —2970 cal. (Thomsen l. c.), für 1 Aeq. = —1500 cal. (Berthelot. C. r. 77. 24). Weniger lösl. in wässerigem Alk., fast unlösl. in absolutem Alk.

Zersetzt sich beim Erhitzen in Hg. CN und Paracyan neben etwas unverändert sublimirtem $Hg(CN)_2$; feuchtes $Hg(CN)_2$ gibt beim Erhitzen Hg. HCN. CO_2 und NH_3 (Gay-Lussac); Cl zersetzt im Dunkeln nicht. im Sonnenlicht oder bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch im Dunkeln in $HgCl_2$ und CNCl (Serullas. A. ch. 35. 293); HCl-Gas in der Kälte, konz. Lsg. beim Erwärmen zersetzen in $HgCl_2$ und HCN; eine verd.. wässerige $HgCl_2$-Lsg. wird von HCN völlig in $Hg(CN)_2$ übergeführt (Berthelot. J. 1873. 403); Br (Serullas l. c.), J (Davy. Porret) wirken wie Cl. BrH und KJ wie HCl: HJ wirkt bei Dunkelrothglut nach: $Hg(CN)_2 + 16HJ = HgJ_2 + 2CH_4 + 2NH_4J + 12J$ (Berthelot. J. 1867. 348); S zersetzt in hoher T. unter Bildung von CS_2, $(CN)_2$. N und einer schwarzen. in H_2O unlösl. Hg-haltigen Masse. die in höherer T. sich weiter zersetzt (Berzelius. Schw. 31. 58); H_2S entwickelt HCl. K_2S_x wirkt nach: $Hg(CN)_2 + K_2S_3 = HgS + 2KSCN$ (Duflos. Schw. 65. 238): H_2SO_4 konz. bildet eine kleisterartige, schwach nach HCN riechende Masse (Berzelius). beim Erwärmen entweicht SO_2 (Proust, Ittner). es bildet sich $HgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ und CO_2 (Berzelius); verd. H_2SO_4 scheidet beim Kochen unter Gasentwickelung $Hg_2(SO_4)$ ab (Mohr. A. 31. 187): es wird keine HCN gebildet (Proust, N. Gehl. 3. 582); S_2Cl_2 bildet $(CN)_2S$ (Lassaigne, A. ch. [2] 39. 117; Linnemann. A. 120. 45): HNO_3 zersetzt auch in der Wärme nicht (Proust); HCN scheint damit Verbindungen zu bilden, bei Einwirkung von 2HCN auf $Hg(CN)_2$-Lsg. werden 12400 cal. entwickelt (Berthelot, A. ch. [5] 29. 231); $SnCl_2$ zersetzt nach: $2Hg(CN)_2 + 2SnCl_2 + 2H_2O = 2Hg + 4HCN + SnCl_4 + SnO_2$ (Vogel, Kastn. 23. 81; Poggiale, C. r. 23. 762); Alkalien in wässeriger Lsg. wirken selbst beim Kochen nicht ein (Scheele); NH_4Cl gibt beim Erhitzen $HgCl_2.NH_4Cl$ und $(NH_4)CN$ (Duflos), nur $HgCl_2$ und $(NH_4)CN$ (Bineau, A. ch. 67. 231); Fe und H_2SO_4 wirken nach: $Hg(CN)_2 + Fe + H_2SO_4 = Hg + 2HCN + FeSO_4$ (Scheele).

Verbindungen des $Hg(CN)_2$ mit HgO und Salzen.

$Hg(CN)_2.HgO$ entsteht durch Kochen einer konz. $Hg(CN)_2$-Lsg. mit HgO (Proust, A. ch. 60. 228; Gay-Lussac); durch Sättigen einer 10 bis 20% HCN enthaltenden Lsg. mit HgO (Johnston, Phil. Trans. 1839. 113). Weisse, büschelförmig vereinigte, vierseitige Nadeln; SG. 4,437 bei 19,2°, 4,419 und 4,428 bei 33,2° (Clarke, Sill. [3] 16. 401); sehr wlösl. in kaltem, ziemlich llösl. in heissem H_2O (Schlieper, A. 59. 10), die Lsg. reagirt alkalisch (Proust, Gay-Lussac, Johnston), etwas lösl. in wässerigem Alk. (Kühn). Ueber Unreinheit mancher Handelspräparate mit nur 49,36% Hg-Gehalt vergl. Buchner (Ch. Z. 17. 1361). Färbt sich beim Erhitzen auf 100° grau durch Bildung eines Hg_2O-Salzes (Schlieper), in höherer T. schwarz unter Bildung von Hg, $(CN)_2$, CO_2 und N (Gay-Lussac, P. A. 53. 141),

verpufft beim Erhitzen heftig, durch Schlag jedoch nicht (Johnston, Schlieper); feuchtes wird beim Erhitzen unter Bildung von Hg, CO, CO_2, HCN, NH_3 und etwas Paracyan zersetzt (Proust), von H_2O beim Kochen zum Theil zersetzt (Johnston). HCl löst zu $HgCl_2$ (Johnston); H_2SO_4 löst, H_2O fällt daraus $3HgO,SO_3$, $Hg(CN)_2$ bleibt gelöst (Schlieper); NH_3 fällt die kalte Lsg. weiss, die heisse gelb als $(NHg_2)_2O.5H_2O$, $Hg(CN)_2$ bleibt gelöst (Johnston); HNO_3 verd. führt in ein $Hg(NO_3)_2$-Doppelsalz über (Johnston); KCl und NaCl bilden $Hg(CN)_2.2KCl$ und $Hg(CN)_2.2NaCl$ neben den Hydroxyden (Johnston); NH_4Cl fällt $NHg_2Cl.NH_4Cl$, KJ und KCN verhalten sich wie die Chloride, $AgNO_3$ bildet $Hg(CN)_2.AgNO_3$ (Wöhler, P. A. **1.** 231).

$Hg(CN)_2.3HgO$, in H_2O unlösl. Niederschlag (Schrader, B. J. **1821.** 91; Kühn, Berz. J. **12.** 156); Bildungswärme = 9400 cal. (Joannis, A. ch. [5] **26.** 482).

$Hg(CN)_2.KCl.0,5H_2O$. Dieses Salz wird, wie alle folgenden, durch Krystallisation der gemischten Lsgn. erhalten. Weisse Blättchen, lösl. in 6,75 Thln. H_2O von 18° (Brett, Phil. Mag. **11.** 342), auch in Alk. (Desfosses, J. Ch. méd. **6.** 261), enthält 1 Mol. H_2O (Dexter, Sill. [2] **33.** 121). Wärmetönung bei Vereinigung mit verschiedenen Mengen KCl vergl. bei Berthelot (A. ch. [5] **29.** 201).

$Hg(CN)_2.NaCl$, seidenglänzende, platte, vierseitige Säulen, lösl. in H_2O und verd. Alk. (Brett, Phil. Mag. **12.** 235); durchsichtige, in H_2O lösl. Nadeln (Poggiale, C. r. **23.** 762).

$Hg(CN)_2.NH_4Cl$, vierseitige, seidenglänzende Nadeln (Brett), lange Nadeln (Poggiale), lösl. in H_2O, auch Alk. (Brett).

$2Hg(CN)_2.CaCl_2.6H_2O$, silberglänzende, lange, platte, vierseitige Nadeln; nicht zerfliesslich, lösl. in H_2O und Alk. (Brett), verwittert, sehr llösl. (Poggiale).

$2Hg(CN)_2.SrCl_2.6H_2O$ kryst. wie voriges; llösl. in H_2O und verd. Alk. (Brett), sehr llösl. in H_2O (Poggiale).

$2Hg(CN)_2.BaCl_2.4H_2O$, schiefe, vierseitige Säulen, verwittert (Poggiale), llösl. in H_2O und verd. Alk. (Brett), enthält 6 Mol. H_2O (Dexter).

$2Hg(CN)_2.MgCl_2.2H_2O$, platte, vierseitige, nicht zerfliessliche Säulen, llösl. in H_2O und verd. Alk. (Brett), an feuchter Luft zerfliesslich (Poggiale).

$2Hg(CN)_2.ZnCl_2.6H_2O$, gerade, vierseitige, verwitternde Säulen, in H_2O lösl. (Poggiale).

$Hg(CN)_2.CdCl_2.H_2O$, kleine, in H_2O, auch NH_3 lösl. Kryst. (Varet, C. r. **111.** 679).

$2Hg(CN)_2.CuCl_2.6H_2O$, blaue Nadeln (Varet, C. r. **107.** 1000).

$Hg(CN)_2.CuCl_2.6H_2O$, blaue Nadeln, weniger lösl. in H_2O als das vorige, lösl. auch in NH_3 (Varet l. c.).

$Hg(CN)_2.HgCl_2$, weisse Krystallmasse, llösl. in H_2O (Liebig, Schw. **49.** 253); durchscheinende, luftbeständige, vierseitige Pyramiden (Poggiale); SG. 4,351 bei 21,7° (Clarke, Sill. [3] **16.** 401).

$Hg(CN)_2.KBr.H_2O$, weisse, perlmutterglänzende, breite, dünne Blättchen (Caillot, J. Ph. **17.** 351), bei langsamer Krystallisation zarte, vierseitige Nadeln (Brett, Phil. Mag. **11.** 340); lösl. in 13,34 Thln. H_2O von 18°, in weniger als 1 Thl. von 100° (Brett), lösl. in Alk.

(Caillot, Brett). Wärmetönung bei Vereinigung mit verschiedenen Mengen KBr siehe bei Berthelot (l. c.).

$Hg(CN)_2.NaBr.1,5H_2O$, silberglänzende, lange, platte Nadeln, sehr llösl. in H_2O und Alk. (Caillot l. c.).

$Hg(CN)_2.LiBr.3,5H_2O$, hygroskopisch, zerfliesslich (Varet, C. r. **111**. 526).

$2Hg(CN)_2.CaBr_2.5H_2O$, farblose, durchsichtige, glänzende, schief vierseitige Prismen, lösl. in 1 Thl. kaltem, 0,25 Thln. kochendem H_2O, 2 Thln. kaltem, ca. 1 Thl. kochendem Alk. (Custer, N. Br. Arch. **56**. 1).

$2Hg(CN)_2.SrBr_2.6H_2O$, farblose, rhombische, an der Luft verwitternde Blätter, lösl. in H_2O und Alk. (Caillot).

$2Hg(CN)_2.BaBr_2.6H_2O$, stark glänzende, dünne, quadratische Blättchen, leichter lösl. in heissem H_2O und Alk. als in kaltem (Caillot).

$2Hg(CN)_2.CdBr_2.4,5H_2O$ und

$Hg(CN)_2.CdBr_2.3H_2O$ (Varet, C. r. **111**. 679).

$Hg(CN)_2.KJ$, grosse, zarte, weisse, perlmutterglänzende Blättchen (Caillot); silberglänzend (Liebig, Schw. **49**. 253); lange, weisse, glänzende Nadeln (Apjohn, Phil. Mag. Ann. **9**. 401) von sehr unangenehmem Geschmacke (Souville, J. Ph. **26**. 476); vergl. über Darstellung auch Winckler (Br. Arch. **8**. 83) und Preuss (A. **29**. 325); nach Geuther (A. **106**. 24) soll die Formel $Hg(CN)_2.HgJ_2.2KCN$ sein; lösl. in 16 Thln. kaltem, in weniger heissem H_2O (Caillot), in 96 Thln. kaltem Alk., wlösl. in Ae. (Souville); über Wärmetönung bei Vereinigung von $Hg(CN)_2$ mit verschiedenen Mengen KJ vergl. Berthelot (l. c.).

$Hg(CN)_2.NaJ.2H_2O$, kleine, farblose, durchsichtige, seidenglänzende, vierseitige Prismen, aus Alk. quadratische Tafeln; lösl. in 4,5 Thln. H_2O von 18°, in 0,86 Thln. von 100°, in 6,5 Thln. kaltem, in 2 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$2Hg(CN)_2.CaJ_2.6H_2O$, seidenglänzende, schwach verwitternde Krystallbüschel, sehr llösl. in H_2O (Poggiale).

$2Hg(CN)_2.SrJ_2.6H_2O$, quadratische Blättchen und Tafeln, lösl. in 7 Thln. H_2O von 18°, 0,12 Thln. siedendem H_2O, in 4 Thln. Alk. von 18°, in 0,84 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$2Hg(CN)_2.BaJ_2.4H_2O$, feine, farblose, durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen, lösl. in 16,5 Thln. H_2O von 18°, in 0,40 Thln. von 100°; in 22,5 Thln. kaltem Alk., in 1,60 Thln. siedendem Alk. (Custer l. c.).

$Hg(CN)_2.K_2S_2O_3$, grosse, vierseitige Prismen; wurde zufällig erhalten (Kessler, P. A. **74**. 274).

$2Hg(CN)_2.Zn(NO_3)_2.7H_2O$ (Nylander, J. **1859**. 271).

$2Hg(CN)_2.Cd(NO_3)_2.7H_2O$ (Nylander).

$Hg(CN)_2.Cu(NO_3)_2.5H_2O$ (Nylander).

$Hg(CN)_2.AgNO_3.2H_2O$, grosse, wasserhelle Säulen, sehr wlösl. in kaltem H_2O, leichter lösl. in kochendem; lösl. ohne Zersetzung in siedender HNO_3, auch lösl. in Alk. (Wöhler, P. A. **1**. 231); kryst. rhombisch (Hahn, J. **1859**. 272).

$Hg(CN)_2 + Hg(NO_3)_2$ entsteht aus $Hg(CN)_2.HgO$ mit verd. HNO_3; wasserhelle, vierseitige Säulen, sechsseitige Tafeln oder perlmutterglänzende Schuppen; Formel nicht festgestellt (Apjohn l. c.).

$Hg(CN)_2.2KCN$, luftbeständige, durchscheinende bis durchsichtige, reguläre Octaëder (Gmelin, Handb. **4.** 415). SG. 2,447 bei 21,3° (Clarke, Sill. [3] **16.** 401); über Wärmetönung bei Vereinigung von $Hg(CN)_2$ mit verschiedenen Mengen KCN vergl. Berthelot (l. c.).

$Hg(CN)_2.2NaCN$, Octaëder (Berzelius, Lehrb.).

$Hg(CN)_2 + Zn(CN)_2$ entsteht aus $Hg(CN)_2.2KCN$ mit Zn-Salzen als weisser Niederschlag (Rammelsberg, P. A. **42.** 131); von Lister (Ch. C. 1890. **1.** 94) als vorzügliches Antisepticum empfohlen; ist kein wahres Doppelsalz, sondern ein Gemenge der beiden Salze (Dunstan, Pharm. J. Trans. [3] 1025), enthält nicht $2Zn(CN)_2$, sondern $4Zn(CN)_2$ auf $1Hg(CN)_2$ (Dunstan, Ch. N. **65.** 164), verdankt seine antiseptischen Eigenschaften dem ca. 36% betragenden Gehalt an $Hg(CN)_2$ (Merck, Prosp. 1890).

$3Hg(CN)_2.2Cd(CN)_2$, weisse, undurchsichtige Prismen (Schüler, A. **87.** 54).

$Hg(CN)_2 + Pb(CN)_2$, wie Zn-Doppelsalz; weisser Niederschlag (Rammelsberg l. c.).

$Hg(CN)_2.KSCN$, breite Blätter, auch lange, weisse, glänzende Nadeln (Porret, Schw. **17.** 288; Böckmann, A. **22.** 153); luftbeständig, llösl. in heissem H_2O (Clève, Bl. [2] **23.** 71).

$Hg(CN)_2.NaSCN.2H_2O$, farblose Nadeln (Clève).

$Hg(CN)_2.(NH_4)SCN$, wie K-Salz (Clève).

$2Hg(CN)_2.Ca(SCN)_2.8H_2O$, weisse, glänzende Blättchen (Böckmann), grosse, tafelförmige Kryst., die über H_2SO_4 $5H_2O$, den Rest bei 130 bis 140° verlieren (Clève).

$2Hg(CN)_2.Sr(SCN)_2.4H_2O$, dünne, perlmutterglänzende Tafeln, verlieren an der Luft $2H_2O$ (Clève).

$2Hg(CN)_2.Ba(SCN)_2.4H_2O$, kleine, perlmutterglänzende Blättchen (Böckmann), vier-, auch sechsseitige, perlmutterglänzende, luftbeständige Tafeln (Clève).

$2Hg(CN)_2.Mg(SCN)_2.4H_2O$, weisses Krystallpulver (Böckmann); luftbeständige Nadeln (Clève).

$2Hg(CN)_2.Zn(SCN)_2.4H_2O$, kleine, wlösl., luftbeständige Prismen (Clève); gibt auch eine Verbindung mit $3NH_3$.

$2Hg(CN)_2.Cd(SCN)_2.4H_2O$, kleine, luftbeständige Kryst. (Clève).

Die Doppelsalze mit den Rhodaniden von Mn, Fe, Co, Ni siehe bei den betreffenden Metallen.

$Hg(CN)_2.2HgO.7AgCN$, krystallin. Niederschlag (Bloxam, Ch. N. **48.** 161).

$Hg(CN)_2.HgBr_2.Zn(CN)_2.8H_2O$, in H_2O lösl. Kryst. (Varet, C. r. **109.** 809).

$Hg(CN)_2.HgJ_2.2LiCN.7H_2O$, zerfliessliche Kryst. (Varet, C. r. **111.** 526).

$Hg(CN)_2.HgJ_2.Cd(CN)_2.7H_2O$, an der Luft sehr veränderliche, in H_2O und NH_3 llösl. Kryst. (Varet, C. r. **111.** 679).

Verbindungen mit NH_3. Es sind Verbindungen mit 1 und 2 Mol. NH_3 bekannt, deren Konstitution jedoch nicht näher untersucht ist; wahrscheinlich wird dieselbe analog derjenigen anderer Halogenverbindungen sein.

$Hg(CN)_2.NH_3$. NH_3 wird von $Hg(CN)_2$ nur sehr langsam absorbirt, bei einer zur Zersetzung des $Hg(CN)_2$ nicht genügend hohen T. wieder abgegeben (Rose, P. A. 20. 161); entsteht beim Erwärmen von wässerigem NH_3 mit einem grossen Ueberschuss von $Hg(CN)_2$ im geschlossenen Rohre auf 40° als an der Luft sehr veränderliche kleine Kryst. (Varet, C. r. 109. 903).

$Hg(CN)_2.NH_3.0{,}5H_2O$ entsteht durch Sättigen von wässerigem NH_3 mit $Hg(CN)_2$, Zufügen von 0.1 Mol. NH_3 und Krystallisiren bei 0°; an der Luft sehr veränderlich (Varet l. c.).

$Hg(CN)_2.2NH_3$ fällt beim Einleiten von NH_3-Gas in eine ges. Lsg. von $Hg(CN)_2$ in alkoholischem NH_3 bei 50 bis 60° und Abkühlen der Lsg. als weisser, sehr veränderlicher Niederschlag, verliert an der Luft leicht NH_3 (Varet l. c.). Bildet sich auch beim Ueberleiten von trockenem NH_3 über gepulvertes, nicht getrocknetes $Hg(CN)_2$, bis dasselbe im Gase trocken wird, als weisses, amorphes Pulver, das an der Luft unter H_2O-Aufnahme NH_3 verliert (Varet, C. r. 112. 1312).

$Hg(CN)_2.2NH_3.0{,}5H_2O$ entsteht beim Abkühlen einer sehr konz. Lsg. von $Hg(CN)_2$ in wässerigem NH_3; auch sehr unveränderlich, doch weniger als das vorige (Varet, C. r. 109. 903).

$3Hg(CN)_2.2NH_3$ entsteht beim Ueberleiten von NH_3 über gepulvertes, trockenes $Hg(CN)_2$ (Varet l. c.).

$Hg(CN)_2.CuCl_2.4NH_3$ bildet sich beim Lösen des Doppelsalzes in NH_3 in blauen Nadeln (Varet, C. r. 109. 941).

$2Hg(CN)_2.CdBr_2.4NH_3.2H_2O$ (Varet, C. r. 112. 535).

$2Hg(CN)_2.CuBr_2.4NH_3$ (Varet l. c.).

$Hg(CN)_2.HgCl_2.Zn(CN)_2.6NH_3$ wird aus mit ges. Lsg. von $Hg(CN)_2$. $HgCl_2$ auf Zusatz von $Zn(CN)_2$ erhalten (Varet, C. r. 109. 941).

$Hg(CN)_2.HgCl_2.Zn(CN)_2.4NH_3$ entsteht aus dem vorigen mit trockenem NH_3 (Varet l. c.).

$Hg(CN)_2.HgJ_2.Cd(CN)_2.4NH_3$ (Varet, C. r. 112. 535).

$Hg(CN)_2.HgJ_2.Cd(CN)_2.2NH_3$ wird beim Eintragen des Tripelsalzes in NH_3 als Niederschlag erhalten (Varet, C. r. 112. 1312).

$2Hg(CN)_2.Cu(SCN)_2.4NH_3$, glänzende, dunkelblaue, durch H_2O zersetzliche Tafeln (Clève l. c.).

Verbindungen mit organischen Salzen. **$Hg(CN)_2.2CHKO_2$**, glänzende Schuppen (Winckler, Rep. 31. 459).

$Hg(CN)_2.2CH(NH_4)O_2$, dreiseitige Säulen (Poggiale, C. r. 23. 766).

$Hg(CN)_2.2C_2H_3NaO_2$ (Custer l. c.).

Mercurocyanat. Aus $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. fällt $Ba(CNO)_2$ einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen in CNOH, CO_2, N und eine aufgeblähte, kohlige Masse zerfällt, aus welcher KOH die Säure aufnimmt (Wöhler, Gilb. 73. 166).

Quecksilberrhodanür $Hg_2(SCN)_2$ entsteht durch Fällung von $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. mit KSCN (Wöhler, Gilb. 69. 272), in sehr verd. Lsgn. (Claus, J. pr. 15. 406) als weisser Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen bis unter Glühhitze unter Entwickelung von Hg-Dampf, CS_2 und N zur sehr voluminösen, schaumigen Masse auf (Wöhler); weniger als $Hg(SCN)_2$ (Philipp, Z. 1867. 553); wird durch HCl, H_2S zer-

setzt, von HNO_3 wenig angegriffen, durch $HNO_3 + HCl$ schon in der Kälte sehr leicht zersetzt (Wöhler); mit Alkalien gekocht, scheidet es Hg ab (Philipp).

Quecksilberrhodanid $Hg(SCN)_2$ entsteht durch Sättigen von HSCN mit HgO und freiwilliges Verdunsten der Lsg. in farblosen, strahlig vereinigten Nadeln von scharf metallischem Geschmack, die beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit unter Entwickelung von CS_2, N, $(NH_4)_2CO_3$ und eines eigenthümlich riechenden Gases, Bildung eines Sublimates von HgS und Hinterlassung eines gelblichen oder bräunlichen Rückstandes zersetzt werden (Berzelius, Schw. **31.** 56). Aus $Hg(NO_3)_2$- und KSCN-Lsgn. als weisser Niederschlag, lösl. im Ueberschusse jedes der beiden Salze (Hermes, Z. **1866.** 418; Philipp l. c.); etwas lösl. in siedendem H_2O, kryst. daraus in Blättchen, wlösl. in Alk. und Ae., am Lichte zersetzlich, wird durch Erhitzen unter starkem Aufschwellen zersetzt, die sogen. Pharaoschlangen bestehen aus diesem Salz; llösl. in kalter HCl, auch NH_4Cl (Hermes, Philipp). Die Bildungswärme für 1 Aeq. bei der Bildung aus HgO und 2HSCN = 17100 cal., aus Hg + S + CN = 18000 cal. (Joannis, A. ch. [5] **26.** 482).

Verbindungen des $Hg(SCN)_2$. $Hg(SCN)_2.2HgO$ bildet sich aus überschüssigem HgO und HSCN bei längerem Digeriren (Berzelius, Schw. **31.** 57); aus der Lsg. von $Hg(SCN)_2.KSCN$ beim Fällen mit NH_3 (Claus l. c.); das aus $Hg(SCN)_2.3NH_3$ beim Kochen mit H_2O (Fleischer, A. **179.** 225) erhaltene basische Salz mit 3HgO soll nach Philipp (A. **180.** 341) $(NH_2.Hg).SCN.HgO$ sein. Citronengelbes Pulver; bei 180° unter schwacher Explosion zersetzlich (Claus l. c.).

$Hg(SCN)_2.HgCl_2$, monosymmetrische Prismen, wlösl. in kaltem H_2O, llösl. in heissem H_2O, auch Alk. (Mac Murtry, Ch. N. **58.** 290).

$Hg(SCN)_2.2HSCN$, gelbe Nadeln (Hermes l. c.).

$Hg(SCN)_2.KSCN$ entsteht aus $Hg_2(NO_3)_2$ oder Hg_2Cl_2 mit KSCN unter Abscheidung der Hälfte des Hg als Metall. Schneeweisse, perlmutterglänzende, schwere, strahlig vereinigte Nadeln, wlösl. in kaltem, leichter lösl. in heissem H_2O, sehr llösl. in KCl- und NH_4Cl-Lsg., llösl. in Alk., auch in Ae. (Claus; vergl. auch Philipp l. c.).

$Hg(SCN)_2.2(NH)_4SCN$, monokline Prismen (Fleischer l. c.).

$Hg(SCN)_2.Zn(SCN)_2$ fällt aus $Hg(SCN)_2$-Lsg. mit Zn-Salzen als schwerer, weisser, krystallin. Niederschlag (Clève, J. pr. **91.** 227).

$Hg(SCN)_2.Hg(C_2H_3O_2)_2$, Blättchen (Byk, J. pr. [2] **20.** 332).

$2Hg(SCN)_2.3NH_3.H_2O$ entsteht durch Lösen von gelbem HgO in heisser Lsg. von $(NH_4)SCN$ als tafelförmige Kryst., die durch Kochen mit H_2O in $Hg(SCN)_2.3HgO$ (vergl. oben) übergehen (Fleischer l. c.).

Quecksilber und Silicium.

Die beiden Elemente verbinden sich nicht (Warren, Ch. N. **60.** 5). Bei der Elektrolyse von alkoholischer Lsg. von $SiFl_4$ unter Anwendung eines starken Stromes und einer Hg-Kathode wird vom Hg etwas Si aufgenommen, beim Abdestilliren des Hg bleibt amorphes Si zurück

(Warren, Ch. N. 67. 303). Aus $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. fällt Natriumsilikat einen weissen Niederschlag; $HgCl_2$-Lsg. wird nicht gefällt, aus konz. Lsgn. scheiden sich kleine, dunkle Kryst. ab (Walcker), wahrscheinlich ein Oxychlorid (Jörgensen).

Quecksilbersiliciumfluorür $Hg_2SiFl_6.2H_2O$ entsteht durch Digeriren von frischgefälltem Hg_2O (Berzelius), von Hg_2CO_3 (Finkener, P. A. **111.** 246) mit H_2SiFl_6. Wasserhelle, prismatische Kryst. (Finkener).

Quecksilbersiliciumfluorid $HgSiFl_6.6H_2O$ bildet sich beim Abdampfen der Lsg. von HgO in H_2SiFl_6 bis zur beginnenden Abscheidung des folgenden, basischen Salzes und Verdunstung bei weniger als 15°. Farblose, treppenförmig angeordnete Rhomboëder, äusserst unbeständig, zerfliesslich an der Luft, verwittert über H_2SO_4 (Finkener l. c.).

Quecksilbersiliciumoxyfluorid $HgSiFl_6.HgO.3H_2O$ wird beim Abdampfen der Lsg. von HgO in H_4SiFl_6 in kleinen, sehr blassgelben Nadeln erhalten, beim Erhitzen unter Entwickelung von $SiFl_4$, durch H_2O in eine saure Lsg. und ein gelbes, basisches Salz zersetzt, ist lösl. in säurehaltigem H_2O (Berzelius, P. A. **1.** 200; Finkener l. c.).

Quecksilber und Zinn.

Zinnamalgam.

Bildung. Die beiden Elemente vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T., rascher beim Eingiessen von Hg in geschmolzenes Sn unter Bindung von Wärme (Regnault, C. r. 52. 534); bei grossem Ueberschuss von Hg ist das Amalgam flüss. wie Hg selbst, eine Lsg. eines festen Amalgams in Hg, mit weniger Hg ist es breiartig, körnig (Lucas); aus konz. $SnCl_2$-Lsg. und Natriumamalgam entsteht ein dickflüss. (Böttger), auf elektrolytischem Wege ein krystallin. Amalgam (Joule; vergl. auch Schumann, Inaug.-Diss. Leipzig 1891). Durch längeres Verweilen eines Sn-Stabes in Hg wird derselbe von Hg durchdrungen, rissig; ist, so weit er eintaucht, mit sechsseitigen Tafeln bedeckt, und schwimmen auch solche auf dem Hg herum (Daniel, Journ. of Roy. Instit. **1.** 1), dabei treten je nach der Form des Stabes zahlreiche Risse und Spalten auf, die Winkel und Flächen von Kryst. zeigen (Horsford, Sill. [2] **13.** 305); bei der Vereinigung von Hg und Sn tritt unter allen Verhältnissen Kontraktion ein, nur bei Anwendung von 2 Vol. Hg auf 1 Vol. Sn nicht (Kupffer, A. ch. **40.** 293).

Eigenschaften. Weiss wie Sn, bei nicht zu grossem Gehalt an Hg kryst., spröde, körnig, kryst. in Würfeln (Daubenton). SG. der verschiedenen Amalgame bei 26° nach Kupffer (l. c.): Hg_2Sn 11,3816, HgSn 10,3447, $HgSn_2$ 9,3185, $HgSn_3$ 8,8218; nach Calvert und Johnson (Phil. Mag. [4] **18.** 354): HgSn 10,255, $HgSn_2$ 9,314, $HgSn_3$ 8,805, $HgSn_4$ 8,510, $HgSn_5$ 8,312, $HgSn_6$ 8,151; nach Matthiessen (P. A. **110.** 21, nach Versuchen von Holzmann) auf Vakuum reduzirt und das SG. des H_2O bei 0° = 1 gesetzt: Hg_2Sn 11,456 bei 11,3°, HgSn 10,369 bei 14,2°, $HgSn_2$ 9,366 bei 9,7°; SG. von krystallin.

Hg_3Sn_5 9,38 (Crookewitt); elektrolytisch dargestelltes Amalgam hat bei 33,85% Sn SG. 10,518, bei 30,6% Sn SG. 10,94 (Joule); das Amalgam aus 1 Vol. Sn und 3 Vol. Hg hat 12,0257 bei 17°, das aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg 11,4646, das aus gleichen Vol. 10,4729 (Kupffer l. c.). S. von HgSn und $HgSn_2$ liegt über 100° (Regnault l. c.).

An der Luft geschüttelt bedeckt sich die Lsg. von 1 Thl. Sn in 6000 Thln. Hg noch mit einem schwarzen Häutchen (Lucas); aus flüss. Amalgam scheiden Kaliumamalgam und H_2O Sn ab, jedoch langsamer als aus Wismuthamalgam (Serullas, A. ch. **34.** 192); beim Schütteln mit H_2O unter Luftzutritt bildet sich kein H_2O_2, bei Gegenwart von verd. H_2SO_4 jedoch wohl (Schönbein, P. A. **112.** 445).

Anwendung. Durch Schmelzen von 1 Thl. Hg und 4 Thln. Sn erhaltenes Amalgam wird fein gepulvert als Muschelsilber oder Musivsilber als Farbe benutzt; nimmt unter dem Polirstahl Glanz an; auch die durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Hg, 2 Thln. Sn und 2 Thln. Bi dargestellte Legirung gibt gepulvert ein Musivsilber. Das Metall für Spiegelbelege entspricht ungefähr Hg_2Sn_{17} (Harrison, Am. 8. 430).

Mercurostannat $Hg_2SnO_3 . 5H_2O$ entsteht aus $Hg_2(NO_3)_2$ mit K_2SnO_3 als gelber, grün, zuletzt dunkelgrün werdender Niederschlag (Moberg, J. pr. **28.** 231).

Mercuristannat $HgSnO_3 . 6H_2O$ bildet sich aus $Hg(NO_3)_2$ mit K_2SnO_3 als weisser, sich dunkelgrün färbender Niederschlag (Moberg l. c.).

Quecksilber und Kalium.

Kaliumamalgam $Hg_{24}K_2$. Die beiden Metalle vereinigen sich schon bei gewöhnlicher T. unter starker Wärmeentwickelung (Davy); ohne Lichtentwickelung (?) (Rose), unter intensiver Feuererscheinung und Herumschleudern von Hg-Theilchen beim Untertauchen von K-Stücken in Hg; beim Eingiessen von Hg in geschmolzenes K (vergl. Schumann, Inaug.-Diss. Leipzig 1891); bei der Elektrolyse von konz. KOH-Lsg. mit Hg als —Pol (Berzelius); durch Einwirkung von 3%igem Natriumamalgam auf wässerige Lsgn. von KOH oder K_2CO_3, nicht von KCl oder $C_2H_3KO_2$ (Kraut und Popp, A. **159.** 188).

Eigenschaften. Durch Zusammenschmelzen erhalten, schön weiss, perlmutterglänzend, grobkörnig krystallin. (Crookewitt, J. **1847/48.** 393); mit Natriumamalgam dargestellt und durch Pressen von überschüssigem Hg getrennt harte, glänzende Würfel (Berzelius und Pontin), mit verschiedenen Kombinationen anderer Gestalten von bis 5 mm Kantenlänge (Kraut und Popp l. c.). Das aus 30 Thln. Hg [illegible] 1 Thl. K dargestellte Amalgam ist nach dem Abkühlen ziemlich hart und spröde, bei bis 70 Thln. Hg auf 1 Thl. K fest, über 70 Thle. flüss. (Davy), bei 70 bis 96 Thln. Hg fest, krystallin., bei 140 Thln. Hg flüss. (Gay-Lussac und Thénard), bei 100 Thln. Hg fest, bei 140 Thln. Hg sehr hart, bei 180 Thln. Hg bröcklig, zum Theil kryst., bei 200 Thln. Hg flüss. (Böttger, J. pr. **1.** 303). Der S. steigt

mit zunehmendem K-Gehalte, fällt aber dann wieder; das Schmelzen tritt verzögert ein, dabei wird ein Theil flüss., der fest bleibende Rest schmilzt erst bei viel höherer T. (Merz und Weith. B. 1881. 1438). Bildungswärme für 1 Aeq. kryst. $Hg_{24}K_2$ = 34200 cal. Oxydationswärme des K = 46000 cal. gegenüber der des Na im Natriumamalgam = 50000 cal., woraus sich die Verdrängung des K aus KOH durch Natriumamalgam erklärt (Berthelot. A. ch. [5] 18. 433). Die flüss. Kaliumamalgame scheinen nur Lsgn. der festen Amalgame in Hg zu sein und bilden sich unter Bindung von Wärme (Berthelot). Durch Erhitzen wird Hg nur sehr schwierig ausgetrieben, nach Erhitzen im S-Dampfe bleiben nach einer halben Stunde 92.7% Hg, nach einer Stunde 80.6% Hg, nach 2½ Stunden 69.1% Hg, nach Erhitzen im Hg-Dampfe nach 5 Stunden 92.9% Hg, nach 10 Stunden 90.4% Hg, nach 15 Stunden 88.1% Hg gebunden (Merz und Weith l. c.); durch Erhitzen im S-Dampfe hinterbleibt HgK_2 als silberglänzende, krystallin., leicht selbstentzündliche Masse (de Souza. B. 1876. 1050); es verliert unter Glühhitze angeblich das ganze Hg (Davy). An der Luft zersetzlich; geht in H_2O oder mit verd. Säuren unter Entwickelung von H in KOH resp. Salze des K über; mit NH_4-Salzen bildet es das betreffende K-Salz und Ammoniumamalgam (Davy).

Nach Crookewitt (l. c.) existirt auch ein $\mathbf{Hg_{20}K_2}$, nach de Souza (l. c.) $\mathbf{HgK_2}$.

$2HgO.K_2O$. In schmelzendem KOH löst sich wenig HgO leicht auf; die Auflösung beginnt bei 400° und ist mit dem vollständigen Schmelzen des KOH beendigt. Die beim Erkalten braunviolette Masse hinterlässt nach dem Auswaschen mit H_2O ein Gemenge von amorphem HgO und von durchsichtigen, fahlen, rhombischen Octaëdern von $2HgO.K_2O$; SG. 10,31, beim Erhitzen entlässt die Verbindung alles HgO, H_2O zersetzt sie allmählich, absoluter Alk. weniger; nur einige Minuten im Schmelzen gelassen, zersetzt sie sich fast ganz unter Bildung einer grünen, amorphen, auch nach langem Waschen mit H_2O K_2O-haltigen Masse (Meunier, C. r. 60. 557).

Quecksilber und Natrium.

Natriumamalgam $Hg_{12}Na_2$. Die Vereinigung erfolgt bei gewöhnlicher T. rasch unter Zischen und Feuererscheinung (Gay-Lussac und Thénard, Rech. 1. 246); mitunter wird das Na unter Explosion herausgeschleudert (Serullas, A. ch. 40. 328); bei Anwendung von so viel Na, dass nach dem Erkalten die ganze Masse fest wird, Abpressen des überschüssigen Hg und Umschmelzen des Amalgams werden schöne, oft zolllange Prismen erhalten (Löwig, J. pr. 79. 441); dabei werden verschiedene Amalgame erhalten: einmal vier verschiedene Schichten, von denen eine aus dicken, prismatischen Nadeln, die anderen aus feineren Nadeln oder Körnern bestanden; die erste Schichte $Hg_{10}Na_2$ nahm im Verlaufe der Zeit zu, und nach einem halben Jahre war die ganze Masse in die grösseren Prismen umgewandelt neben einer kleinen Menge flüss. Amalgams (Schumann l. c.). Zur gefahrlosen Darstel-

lung wird Na unter Steinöl auf 90° erh. und das Hg in dünnem Strahle zufliessen gelassen, wobei das Na aufschwillt und alles zur festen Masse erstarrt (Mühlhäuser, Z. **1864**. 720). Kryst. werden durch Einwirkung von durch Zusammenschmelzen dargestelltem 3%igem Natriumamalgam auf wenig H_2O oder die wässerigen Lsgn. von NaOH oder Na_2CO_3, Abpressen vom überschüssigen Hg und Umschmelzen erhalten (Kraut und Popp l. c.).

Eigenschaften. Lange Nadeln (Löwig, Kraut und Popp, Schumann); bei einem Gehalte von 1 Thl. Na auf 30 Thle. Hg ziemlich hart, von blätterig-krystallin. Bruch (Lampadius, Kastn. **16**. 102), bei 1 Thl. Na auf 40 Thle. Hg fest (Davy), auf 52 Thle. Hg in Nadeln kryst. (Kraut und Popp), auf 60 Thle. Hg bei 21° ein steifer Brei (Böttger), auf 64 Thle. Hg kryst. (Gay-Lussac und Thénard), auf 80 Thle. Hg bei 21° breiartig (Böttger), auf 86 Thle. Hg eine viele kleine, körnige Kryst. enthaltende Masse (Gay-Lussac und Thénard), auf 100 Thle. Hg dickflüss., aus einem festen und einem flüss. Amalgam bestehend (Böttger), auf 128 Thle. Hg flüss. (Gay-Lussac und Thénard). Der S. steigt mit zunehmendem Na-Gehalte, fällt dann aber wieder (Merz und Weith l. c.); bei 1,8% Na S. 50°, bei 3,4% 155°, bei 4,8% bei 270° noch nicht flüss., bei 15% S. 130° (Schumann l. c.). Bildungswärme für 1 Aeq. $Hg_{12}Na_2$ = 21600 cal. (Berthelot, A. ch. [5] **18**. 433); die flüss. Amalgame scheinen, wie bei K, nur Lsgn. von festem Amalgam in überschüssigem Hg zu sein (Berthelot l. c.). Durch Erhitzen auf 440° soll $HgNa_3$ oder Hg_2Na_6 zurückbleiben (de Souza l. c.); nach Merz und Weith (l. c.) werden nach 25stündigem Erhitzen im S-Dampf noch 64,6%, nach 34stündigem Erhitzen im Hg-Dampf noch 78,1% Hg zurückgehalten. Die Reaktionen des Natriumamalgams sind die gleichen wie die des Kaliumamalgams (Davy). Mit Sr-, Ba- und vielen Schwermetallsalzen liefert Natriumamalgam die Amalgame der betreffenden Metalle neben Na-Salzen (Böttger, J. pr. **3**. 283); die Chloride von Ag, Hg, Au werden leicht reduzirt, AgCl unter Steinöl nicht; auch Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6 werden reduzirt, bei hinreichend viel Natriumamalgam vollständig zu Amalgamen dieser Metalle (Bunge, Ch. C. **1865**. 257).

Kaliumnatriumamalgam. Gleiche Theile K und Na verbinden sich mit Hg unter besonders heftiger Feuererscheinung (Accum); das Amalgam von 10 Thln. K, 1 Thl. Na und 200 Thln. Hg ist eine äusserst feste Masse (Böttger).

$HgO + Na_2O$. HgO verhält sich gegen NaOH wie gegen KOH (Meunier l. c.); durch Erhitzen von Natriumamalgam mit HgO im eisernen Tiegel entsteht eine grauweisse, schon durch Anhauchen röthlich werdende Masse (Beketow, B. **1883**. 1854).

Bei der Elektrolyse von konz., wässeriger Lsg. von LiOH mit Hg als —Pol bildet sich ein **Lithiumamalgam** (Mitscherlich, Lehrb. **2**. 84).

Quecksilber und Ammonium.

Ammoniumamalgam.

Bildung. Bei der Elektrolyse von wässerigem NH_3 mit Hg als —Pol (Berzelius und Pontin, Gilb. 6. 260); von Lsgn. von NH_4Cl (Davy), von $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)_2HPO_4$ (Gay-Lussac und Thénard, Rech. 1. 52), von $(NH_4)_2CO_3$ (Seebeck, Gehl. 5. 482) unter Zunahme des Vol. des Hg auf das Fünffache (Gay-Lussac und Thénard), auf das Fünf- bis Sechsfache (Davy). Ueber Anordnung des Versuches mit NH_4Cl-Lsg. vergl. Landolt (Spl. 6. 446). — Durch Zersetzung eines mit H_2O befeuchteten festen NH_4-Salzes oder der Lsgn. derselben mit den Amalgamen von K, Na oder Ba; auch bei Einwirkung dieser auf konz., wässeriges NH_3 (Davy, Phil. Trans. **1808**. 353; **1810**. 55); Natriumamalgam wirkt energischer als Kaliumamalgam; das Vol. des Hg wächst auf das Zwanzigfache (Böttger, J. pr. 1. 302; 3. 281).

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher T. von der Farbe des Hg, weich wie Butter, leichter als H_2O; durch Elektrolyse dargestellt baumförmig, krystallin. (Berzelius), unter 0° fest, in Würfeln kryst. (Davy); im Ae.-CO_2-Brei unter starker Kontraktion grau, spröde, unzersetzt haltbar; entwickelt beim Steigen der T. Gas (Grove, Phil. Mag. **19**. 98); die Zersetzung in Hg, 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. H erfolgt bei —29° so schnell wie bei gewöhnlicher T. (Davy); die des elektrolytisch dargestellten alsbald nach Oeffnung des Stromes (Berzelius); das K- resp. Na-haltige ist etwas beständiger (Davy; Gay-Lussac und Thénard), am längsten haltbar in einer Atm. von H (Berzelius). Die Zersetzung wird befördert durch Schütteln des Amalgams für sich oder mit Hg, durch Steinöl, besonders durch Alk. oder Ae. (Gay-Lussac und Thénard); bei der Zersetzung an der Luft wird weder O, noch CO_2 absorbirt; bei der Zersetzung durch H_2O, HCl, H_2SO_4 werden wässeriges NH_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ gebildet (Davy); aus Metallsalzlsgn. werden die Metalle nicht reduzirt (Landolt l. c.). Das Ammoniumamalgam soll nur ein durch NH_3-Gas aufgeblähter Hg-Schwamm sein (Wetherill, Sill. [2] **40**. 160; Pfeil und Lippmann l. c. **42**. 72; Seely, Ch. N. **21**. 265), wogegen die Fähigkeit zu kryst., die Entwickelung von H neben NH_3, auch die Bildung von nichtentzündlichem PH_3 bei Einwirkung auf P, was nur durch nascirenden H möglich ist, sprechen.

Quecksilber und Calcium.

Calciumamalgam. Entsteht durch elektrolytische Zersetzung von $Ca(OH)_2$ mit Hg als —Pol (Berzelius und Pontin l. c.); aus konz. $CaCl_2$-Lsg. mit Kalium- oder Natriumamalgam (Klauer, A. **10**. 89). Flüss., überzieht sich an der Luft mit einer schwarzen, CaO und feinvertheiltes Hg enthaltenden Haut; wird unter H_2O in Hg, $Ca(OH)_2$ und H zersetzt, amalgamirt Fe nicht (Berzelius und Pontin).

HgO + CaO. Beim Kochen von HgO mit CaO und H_2O und Abdampfen des Filtr. bilden sich gelbe, durchsichtige Kryst. (Berthollet, A. ch. **1.** 61).

2HgO.CaCl$_2$.4H$_2$O. Zum Sieden erh., kaltges. Lsg. von $CaCl_2$ löst HgO reichlich auf, beim Erkalten kryst. jedoch wenig aus; beim Verdünnen einer solchen Lsg. oder bei Verwendung einer verd. Lsg. von $CaCl_2$ zum Lösen des HgO entstehen glänzende, farblose Täfelchen von vorstehender Formel; bei 110° entweichen $2H_2O$, bei 175 bis 180° der Rest; durch H_2O sofort zersetzt (Klinger, B. **1883.** 997). Beim Eingiessen der konz., siedenden Lsg. der Verbindung in viel H_2O wird ziegelrothes $3HgO.HgCl_2$ abgeschieden (André, C. r. **104.** 431).

Quecksilber und Strontium.

Strontiumamalgam. Darstellung wie bei Calciumamalgam (Davy); es muss bei der Bereitung aus $SrCl_2$-Lsg. und Natriumamalgam bald aus der Lsg. entfernt werden, da schon in einigen Minuten Zersetzung eintritt (Böttger, J. pr. **1.** 305). Dickflüss.; an der Luft in einigen Stunden unter Bildung von Hg und $SrCO_3$, unter H_2O von $Sr(OH)_2$ und H zersetzt (Böttger l. c.).

HgO.SrCl$_2$.6H$_2$O wird aus gelbem HgO und ges. Lsg. von $SrCl_2$ erhalten; längere und weniger feine Nadeln als Ba-Salz. Bei 100° entweichen $3H_2O$, der Rest bei 130° (André, C. r. **104.** 431).

Quecksilber und Baryum.

Baryumamalgam. Darstellung wie bei den vorigen (Davy); durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf ges. $BaCl_2$-Lsg. und Entfernung des gebildeten Amalgams beim Aufhören der stärkeren Gasentwickelung (Böttger l. c.); durch Einwirkung von 1%igem Natriumamalgam auf erh. $BaCl_2$-Lsg. und Auspressen des Amalgams durch Sämischleder (Schumann l. c.); durch Elektrolyse von mit HCl zum Brei angerührtem $BaCl_2$ im erw. Kohlentiegel als Anode (Bunsen, P. A. **91.** 619; Schumann l. c.); durch 6%iges Zinkamalgam aus $BaCl_2$-Lsg. nicht darstellbar (Schumann l. c.).

Sehr wenig flüss. (Berzelius und Pontin), hat etwa das anderthalbfache Vol. des angewendeten Natriumamalgams, ist zwischen den Fingern zum sandigen Brei zerdrückbar (Böttger); silberhelle, plastische Masse, die im Laufe der Zeit mit den Fingern gedrückt sich körnig anfühlt, und in eine sehr harte, krystallin. Masse neben einem flüss. Amalgam sich verwandelt (Schumann l. c.). Zersetzt sich an der Luft in Hg und $BaCO_3$ (Böttger; Schumann), unter H_2O in $Ba(OH)_2$ und H, unter NH_4Cl-Lsg. unter Bildung von voluminösem Ammoniumamalgam. Mit $CuSO_4$-Lsg. entstehen Cu_2O, $Cu(OH)_2$ und $BaSO_4$ (Böttger l. c.).

$HgO.BaCl_2.6H_2O$. Bildung wie von Sr-Salz; feine Nadeln; wird mit H_2O gelb, verliert bei 100° nahezu $5H_2O$, den Rest bei 150°; aus rothem HgO entsteht dieselbe Verbindung, beim Behandeln mit H_2O scheidet sie rothes HgO ab (André, C. r. **104**. 431).

Verbindungen mit den anderen Metallen.

Amalgame.

Geschichtliches. Amalgame waren schon den Alten bekannt, besonders dasjenige mit Au; genauere Kenntnisse über Amalgame mit Sn, Pb, Cu und Au hatte Geber im 8. Jahrh.; der Name Amalgam findet sich bei Thomas von Aquino im 13. Jahrh. und soll durch Korruption von μάλαγμα, d. i. weicher, auch erweichender Körper, entstanden sein (Kopp, Gesch. **4**. 197).

Die Verbindungen mit Sb, Bi, Sn, K, Na, NH_4, Ca, Sr und Ba siehe bei den Verbindungen dieser Elemente mit Hg weiter oben.

Mit Mg. Bildung. Durch direkte Vereinigung der beiden Metalle langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, rasch und mit heftiger Reaktion beim Sied. des Hg (Wanklyn und Chapman, Soc. [2] **4**. 141); beim Erhitzen unter heftigem Zischen und starker Entwickelung von Hg-Dämpfen (Schumann l. c.); durch Elektrolyse von $MgCl_2$ wie bei Baryumamalgam; durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumamalgam auf $MgSO_4$-Lsg. (Klauer, A. **10**. 89; Schumann l. c.).

Selbst bei grossem Hg-Gehalte fest (Bussy); wird an der Luft augenblicklich matt (Wanklyn und Chapman l. c.), zersetzt sich in eine dunkelfarbige, erdige Masse und ein flüss. Amalgam (Schumann); oxydirt sich in reinem H_2O langsam, in Säure enthaltendem rasch (Davy). H_2O wird heftig und schneller als durch 1 %iges Natriumamalgam zersetzt (Wanklyn und Chapman l. c.). Die Zersetzung ist stürmisch, vollzieht sich auch in feuchter Luft, aber langsam (Schumann).

Mit Zn. Bildet sich beim Zusammenreiben von Zn-Feilspähnen mit Hg bei gewöhnlicher T. langsam, in der Wärme bei T. noch unter dem Sied. des Hg leicht, noch leichter beim Mischen von flüss. Zn mit Hg; bei der Vereinigung wird Wärme absorbirt (Regnauld, C. r. **51**. 779; Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. **18**. 19); das geschmolzene Zn ist thunlichst abzukühlen, das Hg unter fortwährendem Umrühren in feinem Strahle zufliessen zu lassen, da sonst viel Hg verdampft, auch Theilchen herumgeschleudert werden. Eine bei gewöhnlicher T. in Hg eingetauchte Zn-Stange bedeckt sich besonders am oberen Stücke des eingetauchten Theiles mit sechsseitigen Tafeln von Amalgam (Daniell); Zn in Hg und verd. H_2SO_4 eingetaucht, überzieht sich mit Hg, zuletzt wird durch Eindringen desselben alles Zn in Amalgam verwandelt; dabei hört die Entwickelung von H und Bildung von $ZnSO_4$ auf, beginnt aber durch Berührung mit Cu, Fe oder Pt von Neuem (Döbe-

reiner, Schw. **17.** 238). Aus konz. $ZnSO_4$-Lsg. und Natriumamalgam entsteht ein dickflüss. Amalgam (Böttger l. c.).

Eigenschaften. 1. Bei 1 Thl. Zn auf 6 Thle. Hg zinnweiss, spröde, körnig; S. beim Sied. des Olivenöls; in höherer T. entweicht Hg, bei Dunkelrothglut dekrepitirt es, verbrennt in heller Rothglut mit lebhaftem Glanze, bleibt in trockener Luft unverändert; verd. HCl und H_2SO_4 wirken nur langsam ein, NH_3 auch NH_4Cl ebenso, verd. HNO_3 zersetzt leicht in der Kälte unter Auflösung des Zn, erst später des Hg. Aus den neutralen Salzen des Mn, Fe, Co, Ur werden die Oxyde, aus denen des Cu, Co, Ni die Metalle als Amalgam abgeschieden (Damour, A. Min. [3] **15.** 41). 2. Bei 1 Thl. Zn auf 4 bis 5 Thle. Hg spröde, pulverisirbar; ist durch Elektrolyse erhalten bei 23,31 % Zn-Gehalt weiss, krystallin.; entspricht ungefähr HgZn; SG. 11,34 (Joule, Soc. [2] **1.** 378). Das Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen ist ebenfalls HgZn. 3. Hg_2Zn_3. Durch Eingiessen von geschmolzenem Zn in Hg und Auspressen des überschüssigen Hg durch Leder erhalten, von Zn-ähnlicher Farbe, sehr spröde; SG. 10,81 (Crookewitt, J. **1847/48.** 393). 4. $HgZn_2$. Durch Lösen von Zn in Hg und Auspressen des überschüssigen Hg (Joule l. c.). 5. Mit höherem Zn-Gehalte (55,12 %) durch Elektrolyse; weiss, krystallin., SG. 8,935 (Joule l. c.); mit 64,9 % Zn aus heisser $ZnSO_4$-Lsg. durch Elektrolyse; weiss, krystallin., SG. 8,349 (Joule l. c.). 6. Bei 8 Thln. Zn auf 1 Thl. Hg sehr spröde. Zinkamalgame (Analysen fehlen) sind stets krystallin. (Schumann l. c.). Ueber galvanisches Verhalten der Zinkamalgame vergl. Robb (P. A. [2] **20.** 798). Ein mit gepulvertem Zn dargestelltes Amalgam zersetzte nicht unbedeutend H_2O (Schumann l. c.); mit KOH entwickeln sie reinen H (Bischof, Kastn. **1.** 193); ein Tropfen $FeCl_2$ und ein Kryst. eines Nitrates geben sofort einen schwarzen Fleck von metallischem Fe, der allmählich durch Lösen schwindet (Runge, P. A. **9.** 479).

Mit Zn und Sn. Zu geschmolzenem Zn wird zuerst Sn, dann nach entsprechendem Abkühlen das Hg zugesetzt; Kienmayer's Amalgam für die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen besteht aus 2 Thln. Hg, 1 Thl. Zn und 1 Thl. Sn, das Amalgam von Singer aus 3,5 bis 6 Thln. Hg, 2 Thln. Zn und 1 Thl. Sn.

Mit Cd. Die beiden Metalle verbinden sich schon in der Kälte (Stromeyer), unter Wärmeentwickelung (Regnauld, C. r. **51.** 779); das Amalgam entsteht auch aus $CdSO_4$ und Natriumamalgam (Böttger l. c.). Durch Lösen von Cd in erw. Hg und Auspressen des überschüssigen Hg entsteht ein kryst. Amalgam Hg_5Cd_2 mit 17,68 % Cd vom SG. 12,615 (Crookewitt l. c.); durch vollständiges Sättigen von Hg mit Cd ein silberweisses, körniges, krystallin., auch in Octaëdern kryst., hartes, brüchiges Amalgam Hg_2Cd mit 21,74 Cd, SG. grösser als das des Hg; S. 75° (Stromayer); dasselbe konnte von Schumann (l. c.) nicht erhalten werden, sondern es entstand ein in feinen Nadeln kryst. vom SG. 12,55, das zwischen 70 und 80° weich, bei 90° breiig, bei 95° flüss. wird; beim Erstarren von in einer vertikalen Röhre geschmolzenem Amalgam entstehen mehrere Schichten, die nach mehreren Wochen unter Ausscheidung einer kleinen Menge von flüss. Amalgam homogen werden. Gleiche Thle. Hg und Cd geben ein sehr elastisches, kohärentes, hämmer-

bares, 2 Thle. Hg und 1 Thl. Cd ein weniger kohärentes, aber ebenso hämmerbares Amalgam (Wood, Ch. N. **6.** 135); ein zum Plombiren der Zähne verwendetes enthielt 25,99 % Cd (König, J. pr. **69.** 461). Ueber Vol.-Aenderungen von Kadmiumamalgamen beim Erwärmen und Abkühlen vergl. Schumann (l. c.); über galvanisches Verhalten Robb (P. A. [2] **20.** 798).

Mit Cd und Sn. Das durch Auflösen von 1 Thl. Cd und 2 Thln. Sn in überschüssigem Hg und Auspressen durch Leder dargestellte Amalgam erweicht durch Kneten, ohne zu bröckeln, und erstarrt wieder nach einiger Zeit, dient zum Plombiren der Zähne (Evans, J. Ph. [3] **16.** 445; Varrentrapp, A. **73.** 256).

Mit Pb. Bildung. Beim Zusammenreiben von Pb-Feilspähnen mit Hg; durch Eingiessen von Hg in geschmolzenes Pb, unter Wärmeabsorption (Regnauld, C. r. **52.** 534; Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. **18.** 19). Durch Elektrolyse von $Pb(NO_3)_2$-Lsg.; durch Einwirkung von Pb-Folie auf Hg_2Cl_2 (Becquerel, C. r. **56.** 237); aus konz. Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und Natriumamalgam (Böttger l. c.). Eine in Hg eingetauchte Pb-Stange wird ganz vom Hg durchdrungen, zeigt an der Oberfläche desselben silberweisse, federförmige Kryst. (Daniell).

Eigenschaften. 1. Hg_2Pb, durch Zusammenschmelzen bereitet, fängt bei 125° an, zu erstarren, gibt bei 30° noch etwas flüss. Amalgam durch Klopfen ab; das erstarrte trennt sich in zwei Wochen in festes, kryst. HgPb und ein flüss. Amalgam (Schumann l. c.); SG. 12,815 bei 15,5° (Matthiessen, P. A. **110.** 21). 2. Hg_3Pb_2, durch Elektrolyse erhalten, ist krystallin., SG. 12,64 (Joule, Soc. [2] **1.** 378); durch Mischen von 2 Thln. Pb und 1 Thl. Hg und nachherige Einwirkung von Essigsäure und CO_2, bis kein Bleiweiss mehr entsteht, kryst., körnig, weiss, läuft beim Aufbewahren etwas bläulich-gelb an; SG. 12,49 statt berechnet 12,60 (Bauer, B. **4.** 449). 3. HgPb, wie $HgBi_2$ dargestellt, ist dem Hg_2Sn_5 sehr ähnlich, etwas bläulicher; SG. 11,93 (Crookewitt l. c.), 12,484 bei 15,7° (Matthiessen); durch Zusammenschmelzen bereitetes verändert sich nicht (Schumann l. c.); über Vol.-Aenderungen beim Erwärmen und Abkühlen dieses Amalgams vergl. Schumann. 4. $HgPb_2$ entsteht durch mässigen Druck auf ein durch Zusammenschmelzen bereitetes, flüss. Amalgam als feste, glänzende, sehr brüchige Masse vom SG. 12,11 (Joule l. c.), 11,979 bis 15,9° (Matthiessen). 5. $HgPb_8$ entsteht durch Erhitzen eines Hg-reichen Amalgams im Hg-Dampfe (de Souza, B. **1876.** 1050). Das SG. des aus 1 Vol. Pb auf 2 Vol. Hg dargestellten Amalgams ist 12,8648, auf 3 Vol. Hg 13,0397, auf 4 Vol. Hg 13,1581 (Kupffer); das feste Amalgam von 3 Thln. Hg und 2 Thln. Pb wird durch Zusatz von Hg körnig, breiartig, bei mehr Hg flüss. (von Bonsdorff), beide geben beim Schütteln mit Luft ein schwarzes Pulver von viel unverändertem Amalgam mit Pb_2O (Berzelius). Ueber heberartige Aufsaugung von Hg durch Pb vergl. Henry (P. A. **52.** 187); über Aufsteigen von Hg in einem senkrechten Pb-Stab vergl. Horsford (Sill. [2] **13.** 305); über das Leitungsvermögen für den Strom vergl. Weber (P. A. [2] **31.** 243). Bei der Einwirkung von H_2O erfolgt verhältnissmässig reichliche Bildung von H_2O_2 (Traube, B. **1885.** 1877).

Mit Pb und Sb. Wetterstädt's Marinemetall zum Beschlagen der Schiffe hat bei 1,3 % Hg, 4,3 % Sb, Rest Pb das SG. 11,204; bei 0,75 % Hg und etwas mehr Sb, als die andre Probe, SG. 11,053 (Jordan, J. pr. **10**. 439).

Mit Pb und Bi. Beim Zusammenreiben von gepulvertem Bleiamalgam und Bi entsteht ein flüss. Amalgam (Davy); dabei sinkt die T. um 22° (Orioli, N. Collez. di Op. scient. **1823**. 104; Ferusac, Bl. des scienc. math., phys. et chim. **1825**. 117); beim Mischen von 204 Thln. Bleiamalgam, aus 101 Hg und 103 Pb, mit 172 Thln. Wismuthamalgam, aus 101 Hg und 71 Bi, sinkt die T. von +20° auf —1°, auf Zusatz weiterer 202 Thle. Hg auf —8° (Döbereiner, Schw. **42**. 182).

Mit Pb und Sn. Eine Stange von Pb + Sn wird beim Eintauchen in Hg von diesem durchdrungen, am unteren Ende angefressen, an der Oberfläche des Hg bedeckt sie sich mit sechsseitigen Tafeln (Daniell).

Mit Pb, Bi und Sn. Bei Vermischen von 1616 Thln. Hg mit 207 Thln. geraspeltem Pb, 284 Thln. gepulvertem Bi und 118 Thln. geraspeltem Sn bei 17,5° tritt T.-Erniedrigung bis —10° ein (Döbereiner l. c.; Phipson, Bl. [2] 5. 443). Rose's leichtflüss. Metall schmilzt nach Zusatz von 0,06 Thln. Hg weit unter 100°. Das zum Injiciren anatomischer Präparate dienende, silberweisse Amalgam von 100 Hg, 310 Pb, 497 Bi und 177 Sn ist bei gewöhnlicher T. fest, erweicht bei 67,5°, schmilzt bei 77,5°, erstarrt wieder bei 60° (Göbel, Schw. **48**. 486); das Gemisch, um Glaskugeln innen mit einem Spiegelbelag zu versehen, besteht aus 10 Thln Hg, 1 Thl. Pb, 2 Thln. Bi und 1 Thl. Sn, erhärtet nach einiger Zeit; als Amalgam für Elektrisirmaschinen dient das Gemisch von 7 bis 8 Thln. Hg, 5 Thln. Pb, 8 Thln. Bi und 3 Thln Sn (Brame, J. **1853**. 260).

Mit Cu. Bildung. Durch Zusammenreiben von durch Reduktion mit H, Zn oder Fe dargestelltem Cu mit dem dreifachen Gewicht Hg unter Zusatz von einigen Tropfen $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. (Berzelius) und dann von heissem H_2O (Pettenkofer, D. **109**. 444); auch durch Zusammenreiben von dem aus 293 Thln. $CuSO_4 . 5H_2O$ gefällten Cu mit dem aus 100 Thln. Hg bereiteten Hg_2SO_4 unter H_2O von 60 bis 70° (Pettenkofer l. c.); durch Einstellen eines Stückes Fe-Blech in mit $CuSO_4$-Lsg. überschichtetes Hg und tüchtiges Auswaschen des gebildeten Amalgams erst mit H_2O, dann Reinigen durch Verdünnen mit Hg, Schütteln mit gestossenem Zucker und Filtriren; das so erhaltene butterweiche, silberweisse Amalgam bleibt lange gerieben plastisch, erhärtet in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem durch Pressen durch Leder mehr oder weniger Hg entfernt wird (Schumann l. c.).

Hellroth (Pettenkofer l. c.), silberweiss (Schumann), sehr kohärent und fest, härter als Bein, von feinkörnig-krystallin. Gefüge, grau angelaufen (Pettenkofer); härter als Bein, überzieht sich an der Oberfläche mit einer grünlichgrauen Schicht ohne Metallglanz (Schumann); auf weniger als 100° erw. schwillt es auf, schwitzt Hg-Tropfen aus, die beim Erkalten wieder verschwinden (Petten-

kofer); beim Waschen in der Wärme treten die Hg-Tropfen öfter unter heftigem Knalle hervor (Schumann); das erw. Amalgam wird durch Reiben im Mörser sehr plastisch, wird nach 10 bis 12 Stunden wieder fest ohne Aenderung des Vol., wird von heissem H_2O, verd. Säuren und Alkalien, Alk. und Ae. nicht angegriffen (Pettenkofer). Dient zum Plombiren der Zähne. Ein ähnliches Amalgam entsteht beim Zusammenreiben von Hg, Cu-Pulver und konz. H_2SO_4 (Gersheim, J. **1857**. 620); ein aus 20 bis 30 Thln. Cu und 79 Thln. Hg so dargestelltes, ziemlich festes, in der Wärme plastisches Amalgam nimmt Glanz und Politur wie Au an (Monit. scient. [3] **7**. 312).

HgCu entsteht durch Elektrolyse von $CuSO_4$ mit Hg als —Pol (Grove, Phil. Mag. **15**. 83; Joule, Soc. [2] **1**. 378; Schumann l. c). in weissen, verästelten Kryst., die kurze Zeit einem mässigen Drucke ausgesetzt ungefähr der angegebenen Formel entsprechen. SG. 12,655 (Schumann). Ueber Vol.-Aenderungen beim Erwärmen und Abkühlen des sehr rasch erstarrenden Amalgams vergl. Schumann (l. c.).

Ein in wohlausgebildeten, rhombischen Prismen kryst. Amalgam wurde zufällig bei mehrjähriger Einwirkung von Cu-Blech auf Hg_2Cl_2 unter H_2O erhalten (Becquerel, C. r. **56**. 237). Natriumamalgam bildet unter $CuSO_4$-Lsg. ein Kupferamalgam (Klauer l. c.; Schumann); unter $CuSO_4$ und NH_4Cl-Lsg. ein voluminöses, goldgelbes bis röthliches, wenig beständiges Kupferammoniumamalgam (Böttger); Zinkamalgam bildet in mit NH_3 übersättigter $CuSO_4$-Lsg. weisses Kupferamalgam (Damour, A. Min. [3] **15**. 41); durch Erhitzen im S-Dampfe bildet sich $HgCu_{16}$, im Hg- und Diphenyl-Dampfe $HgCu_{14}$ (de Souza, B. **1876**. 1050). Die Darstellung von Kupferamalgam aus Hg, NaCl und Grünspahn (Lewis; Boyle) gelingt nicht (Schumann).

Mit Ag. Vorkommen. Natürlich als Amalgam Hg_3Ag_2 (Cordier, J. Min. **12**. 1; Heyer, Cr. A. **2**. 90), auch HgAg (Klaproth, Beitr. **1**. 182) und nach anderen Verhältnissen (Domeyko, A. Min. [6] **2**. 123, 453); kryst. regulär; silberweiss, spröde, vom SG. 10,5 bis 14; als Arquerit $HgAg_{12}$ silberweiss, duktil, gleichfalls regulär, SG. 10,8. Analysen bei Domeyko und Berthier (C. r. **14**. 567); nach Flight (Phil. Mag. [5] **9**. 146) schwankt die Zusammensetzung des in Kongsberg gefundenen zwischen $HgAg_6$ und $HgAg_{24}$.

Bildung. Beim Erhitzen von Ag in Hg bis zum Sied. des letzteren bilden sich zarte Nadeln eines Amalgams (Daniell), rascher beim Eintragen von rothglühendem Ag in Hg. Bei der Reduktion von $AgNO_3$-Lsg. mit Hg als krystallin. Körper, Silberbaum, Arbor Dianae; bei zu viel Hg ist das Amalgam flüss.; etwas freie Säure befördert die Bildung, die Lsg. darf nicht konz. sein. Aus Natriumamalgam und $AgNO_3$-Lsg. (Klaproth, Berzelius; Böttger). Bei der Elektrolyse von $AgNO_3$-Lsg. mit Hg als —Pol (vergl. auch Schumann).

Zusammensetzung äusserst schwankend: $\mathbf{HgAg_4}$ aus $AgNO_3$-Lsg. und Hg, lange, vierseitige, glänzende Säulen, weich, leicht zu pulvern (Hünefeld, Schw. **61**. 125). $\mathbf{Hg_{24}Ag_{10}}$ ein Silberbaum nach Dehne (Cr. J. **1**. 54). $\mathbf{Hg_4Ag_2}$, $\mathbf{Hg_8Ag_5}$, $\mathbf{Hg_3Ag_2}$ und $\mathbf{Hg_2Ag_2}$ aus

$AgNO_3$-Lsg. und Hg (Crookewitt, J. 1847/48. 393). **Hg_3Ag_2** durch Filtr. von 10 kg Ag-haltigem Hg nach 37jährigem Stehen durch Gemsleder (Dumas, C. r. 69. 759). Durch Einwirkung von Hg auf kalte $AgNO_3$-Lsg. wurden Amalgame erhalten mit 105,2 bis 230,4 Ag auf 200 Hg und vom SG. 14,68 bis 13,25; auf heisse $AgNO_3$-Lsg. solche mit 212,8 Ag, SG. 12,49, und mit 311,6 Ag, SG. 12,34; durch Elektrolyse ein solches mit 586,6 Ag, SG. 12,54; ferner Kryst., die sich auf dem letzten abgesetzt hatten, mit 5228 Ag auf 200 Hg, SG. 11,42 (Joule l. c.). Die durch direkte Vereinigung in der Kälte oder aus $AgNO_3$-Lsg. dargestellten Amalgame bilden lange, glänzende Säulen; durch Erhitzen dargestelltes ist silberweiss, körnig, zwischen den Fingern knirschend; durch Erhitzen im S-Dampfe hinterbleibt $HgAg_{13}$, im Hg-Dampfe $HgAg_{11}$, im Diphenyldampfe $HgAg_4$ (de Souza, B. 1876. 1050); in Glühhitze entweicht Hg; doch kann selbst beim S. des Ag etwas Hg zurückgehalten werden (Gay-Lussac, A. ch. 58. 218).

v. Sommaruga.

Alphabetisches Sachregister.









